



HAL
open science

Les transferts de matières à la surface de la Terre : Apports de la géochimie isotopique à différentes échelles de temps

Anne-Catherine Pierson-Wickmann

► **To cite this version:**

Anne-Catherine Pierson-Wickmann. Les transferts de matières à la surface de la Terre : Apports de la géochimie isotopique à différentes échelles de temps. *Géochimie*. Université de Rennes 1 [UR1], 2017. tel-01767596

HAL Id: tel-01767596

<https://insu.hal.science/tel-01767596v1>

Submitted on 16 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Table des matières

PARTIE I – EXPOSE DES ACTIVITES DE RECHERCHE ACTUELLES ET FUTURES.....	5
CHAPITRE 1 - INTRODUCTION GENERALE : CONTEXTE SCIENTIFIQUE DANS LEQUEL ONT EVOLUE MES TRAVAUX DE RECHERCHE	9
I. Généralités.....	11
II. Les réponses long-terme de la zone critique.....	12
III. Les réponses court-terme de la zone critique	15
IV. Approche et positionnement de mes travaux de recherche	16
A. Les grands bassins versants et les grands fleuves	19
B. Les bassins versants de petite taille	20
C. Les outils isotopiques.....	20
CHAPITRE 2 – TRANSFERTS DE MATIERES AU SEIN DE GRANDS BASSINS VERSANTS	23
I. Généralités.....	25
II. Le cas du système hydrographique Gange-Brahmapoutre.....	27
III. Le système Re-Os : indicateur de la provenance de sédiments continentaux dans les océans.....	28
1. Traçage isotopique des produits d'érosion de la chaîne himalayenne : le cas de l'osmium	29
2. Identification d'une autre source d'Os radiogénique que les schistes noirs.....	30
3. Mobilité de Re et Os pendant la pédogenèse	32
4. Dépôts des sédiments dans le Cône du Bengale	32
5. Les isotopes de l'osmium : traceur de l'érosion continentale.....	33
IV. Le transfert de carbone organique particulaire de la chaîne himalayenne	35
CHAPITRE 3 – TRANSFERTS DE MATIERES AU SEIN D'UN BASSIN VERSANT ANTHROPISE DE PETITE TAILLE	39
I. Bassins versants et activités anthropiques	41
A. Contexte général.....	41
B. Le suivi court-terme de la qualité des eaux et de l'hydrologie dans les bassins versants	44
II. L'altération chimique de bassins versants anthropisés agricoles	46
III. La Bretagne : un bon exemple de bassin versant anthropisé	48
A. Impact des pratiques agricoles sur l'acidification des sols et sur la qualité des eaux	49
1. Détermination des sources minérales des sols impactés par l'acidification des sols : impact du relargage de cations dans les eaux.	54
2. Le transfert de carbone organique dans les bassins versants agricoles	57
CHAPITRE 4 – PROJET DE RECHERCHE(S)	73
APPORT DE L'ISOTOPIE DU FER DANS LE TRAÇAGE DES SOURCES DE FER DANS LES SOLS DE ZONES HUMIDES.	73
I. Contexte du projet de recherche envisagé pour les prochaines années	75
A. Généralités.....	75
B. Données de terrain	82
C. Expérimentation en laboratoire.....	85
D. Modélisation	89
II. Au-delà	90
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	93
<i>Références citées dans le document.....</i>	<i>95</i>

PARTIE II – CURRICULUM VITAE	107
<i>I. Identité</i>	<i>109</i>
A. Domaines de recherche	109
B. Situation actuelle	109
C. Cycle d'études	109
D. Expérience professionnelle	110
E. Distinctions.....	110
F. Programmes de recherche	110
G. Formations complémentaires suivies.....	112
<i>II. Liste des travaux</i>	<i>112</i>
A. Bilan des publications	112
B. Liste des publications	113
1. Publications de 'rang A'	113
2. Chapitres de livre	116
C. Communications orales.....	116
D. Communications par affichage	117
E. Conférences invitées.....	120
F. Rapports.....	120
<i>III. Encadrement d'étudiants</i>	<i>120</i>
<i>IV. Activités d'enseignement</i>	<i>123</i>
A. Enseignements.....	123
B. Administration de l'enseignement.....	125
<i>V. Responsabilités collectives</i>	<i>126</i>
A. Administration de la recherche et expertise.....	126

***Partie I – Exposé des activités de recherche
actuelles et futures***

Préambule

ENFIN !

Ce petit mot pour commencer un manuscrit ne signifie en rien la fin de cette recherche, mais plutôt un premier aboutissement d'une période de recherche. Etant au beau milieu de ma carrière académique, ce manuscrit représente bien une mise au point, tout d'abord pour moi-même (soyons au moins une fois un peu égoïste), mais aussi pour les autres. Avoir confiance et ne pas s'éparpiller ! (sic !) Deux concepts qui me sont parfois difficiles à tenir. Mais osons un peu !

A la lecture de ces quelques pages, vous pourrez apercevoir une partie de mes recherches qui au premier abord pourrait paraître comme un « patchwork » scientifique. Ce patchwork est somme toute tout à fait classique pour les géochimistes (isotopistes), ce que je me revendique. Le fil rouge à suivre est donc la géochimie isotopique. Mais cette géochimie n'est pas qu'un simple outil, il représente pour moi un moyen d'accéder à l'interprétation de variations de processus physiques et chimiques à grande échelle, et plus récemment à plus petite échelle. Cet « amour » de la géochimie est venu après de (très) belles rencontres au cours non seulement de ma carrière, de mes études, ou de mon enfance.

Comme nous aimons le dire, 7 ans est l'âge de raison. Pour moi, « 7 ans » a été l'âge de ma vraie rencontre avec la géologie au travers une conférence sur les volcans de Maurice Kraft à Colmar. Cette fascination pour les volcans s'est confirmée à 18 ans, en 1991, lors de ma deuxième rencontre avec, encore, Maurice Kraft. Eh oui ! les volcans seraient donc mon avenir... jusqu'à ma participation à la RST à Nancy où j'ai rencontré des géochimistes, et mes premiers cours avec Bernard Marty... Là j'ai compris qu'avec la géochimie isotopique, tous les horizons de recherche m'étaient ouverts (peut-être un peu trop). Mes études à Nancy m'ont permis de faire mes armes en géochimie isotopique au CRPG, en étudiant les gaz rares (hélium) dans l'atmosphère avec Bernard Marty. J'ai donc pu mettre en relation la chimie de l'atmosphère (et *a fortiori* le climat) et les activités humaines. Par la suite, un nouveau challenge s'est offert à moi avec une thèse sur le système Re-Os pendant l'érosion himalayenne avec Laurie Reisberg et Christian France-Lanord. Passant de gaz rares à des isotopes radiogéniques, de l'atmosphère au bassin versant et de l'échelle de temps anthropique au Cénozoïque, ce sujet m'a permis d'appréhender l'effet de l'érosion continentale sur la chimie des océans, sur le fractionnement des éléments et le transport de matière dans un continuum continent-océan. Mes sauts dans le temps et dans l'espace m'ont permis d'écrire mes mots clés qui me définissent encore aujourd'hui.

Après un passage au Canada en travaillant sur les carbonates néoprotérozoïques avec Kurt Kyser, je suis revenue en France pour aborder un sujet plus « actuel » qu'était la qualité de l'eau dans les eaux souterraines et de surface à Géosciences Rennes, dans les Equipes « Transferts » et « Géochimie des Eaux et des Interfaces », avec des collaborations avec l'INRA initiées d'une part par Luc Aquilina, et d'autre part par Gérard Gruau. Ainsi, non pas en fermant la boucle initiée en D.E.A, les activités anthropiques (agricoles) sont donc un réservoir que j'ai pris en compte dans la chimie des eaux. Par envie de mobilité scientifique, de rencontres, d'opportunités, et un peu de courage, j'ai pu aborder divers sujets scientifiques depuis plusieurs années, et je vous les présente en partie dans ce manuscrit.

I. Généralités

La **zone critique** ('Critical zone') est un terme scientifique relativement récent, apparu en 1998 (Ashley, 1998), puis utilisé internationalement à partir de 2001 (White et al., 2015). Elle désigne la couche superficielle de la Terre à l'interface des 4 grands réservoirs terrestres : lithosphère-atmosphère-hydrosphère-biosphère. Actuellement cette zone concentre aussi bien la vie sous toutes ses formes, que la plupart des activités humaines (et ses conséquences). Cette zone critique pourrait aussi être appelée **zone essentielle**, car c'est elle qui concentre les interactions complexes entre les différents compartiments de la zone qui se produisent à des échelles de temps très variables (journalières à géologiques), sur des échelles spatiales variant du micromètre au bassin versant, voire au continent.

Les recherches actuelles portant sur les cycles biogéochimiques globaux, de leurs interactions mutuelles sont une clé de voûte pour appréhender les liens entre le système climatique et les évolutions de la zone critique au cours du temps. La structure et le fonctionnement de la zone critique reflètent donc des **réponses à long-terme** à des changements climatiques et tectoniques sur des échelles de temps géologiques, et des **réponses à court-terme** en lien, entre autres, avec des événements météorologiques, des activités anthropiques et des changements d'occupation des sols. Ainsi l'évolution de la régulation des climats sur les cycles biogéochimiques est aussi fonction des cycles biogéochimiques eux-mêmes, définissant une double rétroaction (IPCC, 2007 ; Ruddiman, 2008).

En tenant compte des liens et échanges possibles entre les grands réservoirs terrestres, une zone critique se met en place, où les roches, les sols, les gaz atmosphériques et du sol, les eaux météoriques, et les biomasses vont interagir. Dépendant de nombreux paramètres physiques (e.g. latitude, longitude, altitude, morphologie,...), chimiques (e.g. composition des eaux de surfaces et du sol, composition de l'atmosphère,...) et biologiques (e.g. couvert végétal, communautés bactériennes, microbiennes,...), la zone critique, tant par sa composition, dynamique et évolution, présente une **hétérogénéité verticale et latérale**, qui se manifeste aussi bien dans les niveaux des roches altérées, dans les sols, et dans les paysages.

C'est souvent au travers du **cycle du carbone** que la zone critique est souvent abordée. Le cycle du carbone (re)présente les échanges, les flux, les équilibres et déséquilibres de transfert de carbone, sous forme organique et inorganique, comme cela est illustré sur la Figure 1. On peut alors considérer un cycle de carbone naturel sur de longues échelles de temps (ère pré-industrielle), mais aussi un cycle de carbone à court-terme tenant compte des flux de carbone en lien avec les activités anthropiques.

Les mécanismes clés du fonctionnement des cycles biogéochimiques sont les boucles de rétroactions, qui sont des enchaînements de processus conduisant à stabiliser le système ou à l'emballer. Ainsi un lien direct entre la concentration en CO₂ de l'atmosphère, l'effet de serre, l'érosion chimique des roches silicatées et la chimie des océans peut être mis en évidence sur des échelles de temps longues.

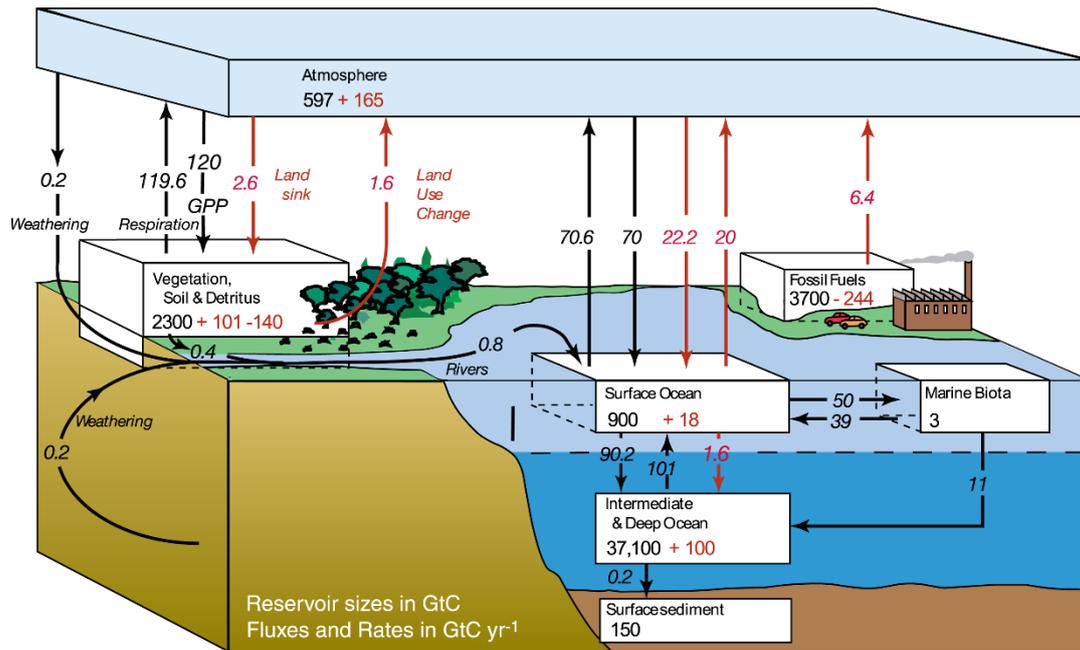


Figure 1: Cycle global du carbone pour les années 1990, montrant les flux annuel en Gt C/an. Les flux préindustriels sont en noir, et les flux anthropiques sont en rouge (IPCC, 2007).

II. Les réponses long-terme de la zone critique

Les **réponses long-terme** de la zone critique aux facteurs tectoniques et climatiques permettent d'appréhender, de quantifier et caractériser les processus d'érosion et altération chimique et physique des surfaces continentales naturelles. Le degré et le taux d'altération chimique des roches dépendent principalement (1) du temps, (2) de la disponibilité des agents d'altération et (3) de la susceptibilité à l'altération et érosion des roches et minéraux.

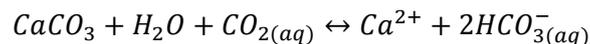
Dans des environnements de surface et sub-surface, les roches et minéraux s'adaptent thermodynamiquement aux conditions de pression et de température de surface, résultant en leur altération chimique. Ainsi la chimie de l'atmosphère (i.e. présence de dioxyde de carbone (CO₂) et d'une forte humidité), le type de lithologie, de la morphologie du bassin versant (...) contraignent l'intensité de l'altération chimique des roches et minéraux. Il existe donc une interaction forte entre le cycle du carbone et l'altération chimique des roches.

L'altération chimique des roches des surfaces continentales se produit par la présence de dioxyde de carbone (CO₂) atmosphérique, de CO₂ dissous dans les eaux de pluies et eaux de surface, d'acides organiques dans les sols, d'air et d'eaux. Le CO₂ présent dans l'atmosphère se dissout dans l'eau de pluie pour former de l'acide carbonique (H₂CO₃) qui, une fois en contact avec les roches, les dissout lentement. Selon la susceptibilité des minéraux à l'érosion chimique de chaque minéral, les produits d'érosion peuvent être sous forme dissoute ou particulaire, et ainsi transportés par des vecteurs tels que l'eau (rivière, eau souterraine, solution de sol...), l'air... Ce mécanisme consomme donc du CO₂ et du gaz carbonique (H₂CO₃), libère des éléments solubles (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, ...), et est susceptible de jouer un rôle sur l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère, des fleuves, de l'océan, des roches sédimentaires, et sur le climat (Figure 1 ; Figure 2) (Ebelman, 1845). Ce carbone d'origine atmosphérique est ensuite transporté par les rivières vers les océans. Il peut y être piégé

plusieurs milliers d'années, avant de retourner vers l'atmosphère ou bien d'être stocké dans les sédiments carbonatés marins, comme dans les coraux ou de matières organiques fossiles. Ainsi le double mécanisme d'érosion chimique des silicates et de la précipitation des carbonates dans les océans est le premier processus régulateur de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère au cours des temps géologiques (Amiotte-Suchet *et al.*, 2003 ; Berner, 1991 ; Chamberlain, 1899 ; Garrels *et Mackenzie*, 1971).

Les minéraux carbonatés subissent une dissolution simple en présence d'acide carbonique, libérant ainsi en solution des ions calcium et bicarbonate (Équation 1).

Dissolution de minéraux carbonatés :



(Équation 1)

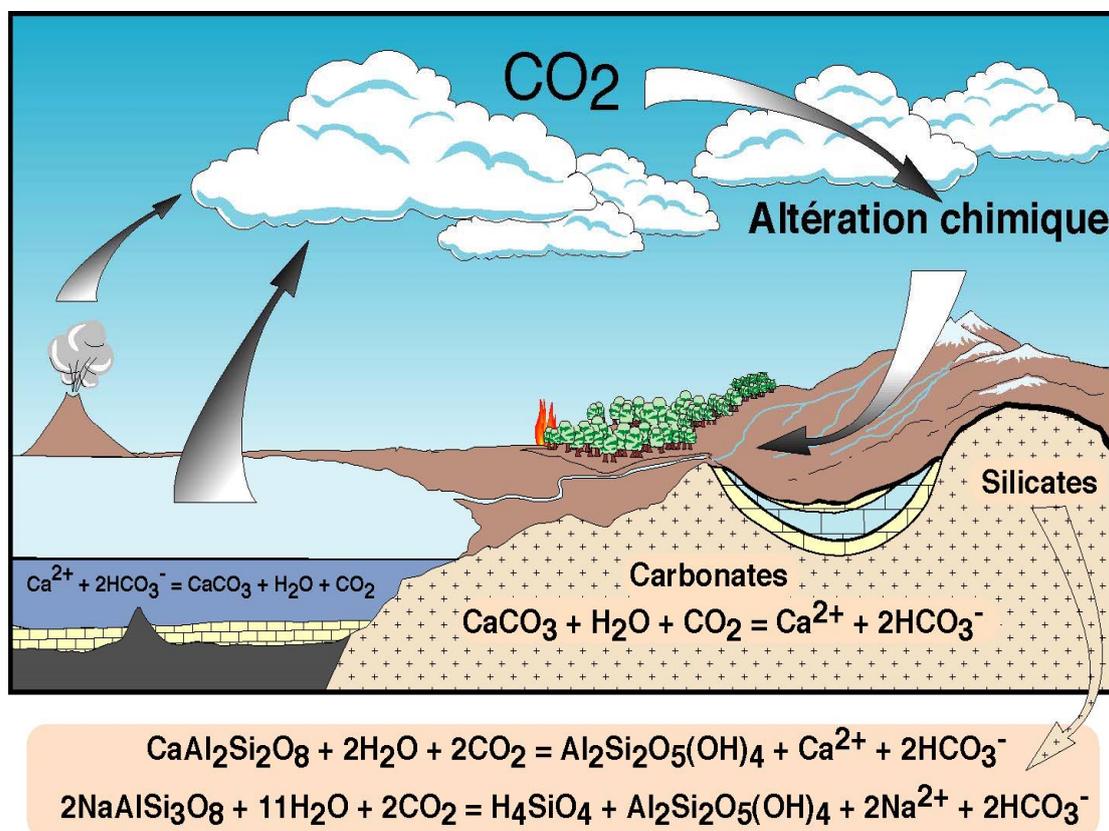
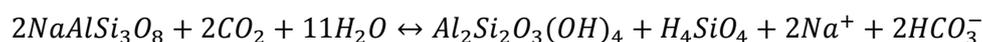


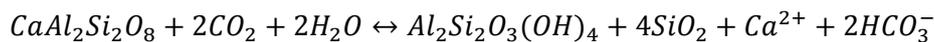
Figure 2: Recyclage du carbone au cours de l'altération chimique des continents. (Source J. Gaillardet : <http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/FormationENS/Marseille-sept00/TD-cycleC/TDcycleC.htm#>)

L'altération chimique des minéraux silicatés et carbonatés peut être résumée sur la Figure 2. Les minéraux silicatés se caractérisent par une hydrolyse, qui est souvent incongruente. Ainsi les produits d'altération peuvent être des minéraux argileux secondaires (kaolinite, illite,...), voire de quartz reprécipité, et des ions en solutions (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ ,...) (Équation 2 ; (Équation 3)).

Hydrolyse du plagioclase albite :



(Équation 2)

Hydrolyse du plagioclase anorthite :

(Équation 3)

Le puits ultime des bicarbonates ainsi transportés par les fleuves est la précipitation de carbonates dans les océans (Figure 2), qui pourront être préservés plusieurs milliers, voire millions d'années (Raymond et al., 2008). Ainsi les dépôts carbonatés marins permettent d'enregistrer la chimie de l'eau de mer contemporaine de leur dépôt, et représentent donc une archive géochimique utilisable pour déterminer les paramètres contrôlant l'érosion continentale, en lien avec des paramètres tectoniques et climatiques.

⇒ *Dépôts sédimentaires marins : archives géochimiques des contrôles climatiques et tectoniques.*

La prise en compte de la biosphère dans les cycles biogéochimiques a mis en exergue le rôle de l'érosion continentale. En effet, le carbone organique piégé dans les sédiments marins et continentaux peut être recyclé par érosion continentale (Bernier, 1991), permettant de mettre en évidence des roches « organiques » et de relier les relations entre érosion et végétation. De plus l'érosion de minéraux phosphatés des roches continentales contrôle l'apport de phosphore aux écosystèmes marins et active la « pompe biologique océanique » (Goddéris et Joachimski, 2004), accentuant ainsi la boucle de régulation du CO₂ atmosphérique-climat-érosion-CO₂ atmosphérique.

Ainsi les roches sédimentaires marines, et leur chimie, enregistrent l'évolution de la dynamique de la surface terrestre au cours des temps géologiques. Les précipités chimiques (carbonates, sulfates, phosphates, matières organiques et pyrite) enregistrent la géochimie de l'eau de mer, y compris la température, la composition, la productivité et l'état redox. Les sédiments détritiques quant à eux enregistrent la composition des roches de la croûte continentale érodée chimiquement et mécaniquement. L'érosion chimique est le processus qui convertit le CO₂ atmosphérique et les roches silicatées en alcalinité et libère des cations divalents, qui peuvent être enfouis dans les fonds océaniques, comme précipités chimiques (Bernier et al., 1983 ; Kump et al., 2000). L'érosion chimique joue donc un rôle fondamental dans la régulation de la stabilité du climat terrestre (Kump et Arthur, 1997 ; Molnar, 2004).

⇒ *Erosion chimique des roches : thermostat de la Terre.*

L'érosion chimique est le mécanisme majeur permettant le fractionnement d'éléments entre les roches crustales et les eaux naturelles (Taylor et McLennan, 1985). Elle est principalement contrôlée par le climat dans la région source, mais ses effets sur la composition des produits d'érosion sont dictés par les propriétés des roches crustales. Les éléments avec des mobilités différentes sont différenciés pendant l'érosion chimique et le degré de différenciation chimique est déterminé par l'intensité de l'érosion chimique. Si des éléments dans les débris terrigènes érodés souffrent d'un faible effet de la différenciation pendant le transport fluvial, le rapport entre eux dans les sédiments marins ultimes peut être utilisé pour donner une information sur l'intensité de l'érosion chimique.

L'intensité de l'érosion chimique sur les roches carbonatées, silicatées, et plus généralement les roches détritiques, peut être étudiée à partir de rapports élémentaires des phases silicatées des

sédiments détritiques (e.g. *Li et al., 2003 ; Wei et al., 2003*), ou en utilisant les sédiments totaux (e.g. *Clift et al., 2008 ; Sun et al., 2008*). Ces rapports reposent sur l'utilisation de la différence de comportement chimique d'éléments mobiles (Na, Ca, K,...) et d'éléments immobiles (Ti, Al,...) pendant l'érosion chimique ; ou d'éléments sidérophiles, chalcophiles (Fe, Os, Re,...) ou lithophiles (Rb, Sr, ...). Ces études ont souvent porté sur des roches et sédiments anciens, et peu appliqués à des sédiments quaternaires.

⇒ *L'érosion chimique et le transport fluvial fractionnent les éléments chimiques.*

III. Les réponses court-terme de la zone critique

L'influence de transferts continents-océans sur les réponses à court-terme du climat est souvent négligée, même au regard de la dynamique des processus et de l'importance des flux de carbone et de matières exportés par les fleuves aux océans (*Aumont et al., 2001*). Les transferts de matières entre les continents et les océans constituent un flux important (*Sarmiento et Sundquist, 1992*), et peuvent alors affecter les échanges entre les océans et l'atmosphère (*Aumont et al., 2001*). De plus, la séquestration durable du CO₂ d'origine anthropique dans les océans est liée aux apports fluviaux de cations nécessaires à la précipitation des minéraux carbonatés. C'est pourquoi se focaliser sur l'origine possible des cations dans les eaux de surface issus de bassins versants anthropisés reste un point clé pour la compréhension de la régulation du climat à court terme.

Dans les écosystèmes continentaux, deux sources de carbone peuvent être distinguées :

(1) la biomasse de la végétation et du sol, représentant environ 2300 Gt C à l'échelle globale (Figure 1). Cette source est en interaction rapide avec le CO₂ atmosphérique (photosynthèse, respiration), qui constitue sa principale source.

(2) les roches du substratum géologique, avec la présence de minéraux carbonatés, constituant un réservoir d'environ 120x10⁶ Gt C, et du carbone organique fossile (kérogènes – 23x10⁶ Gt C et combustibles fossiles – 5x10³ Gt C) (*Amiotte-Suchet et al., 1995*).

Ainsi l'érosion de ces deux principales sources de carbone vers les océans peut se faire sous forme particulaire (carbone inorganique particulaire - CIP et carbone organique particulaire - COP) ou dissoute (carbone organique dissous - COD et carbone inorganique dissous - CID) (Figure 3).

Une question récurrente pour tous les bassins versants, de petite taille et de grande taille, est l'origine du carbone transporté dans les cours d'eau allant aux océans. En effet, selon une origine atmosphérique ou géologique, la conséquence ultime sur le climat ne sera pas la même. L'érosion et le transfert de matières organiques des sols et des végétations vers les bassins océaniques permettront un stockage du CO₂ atmosphérique dans les bassins sédimentaires, et donc potentiellement avoir un effet sur la concentration en CO₂ dans l'atmosphère. Si le carbone est d'origine géologique, la dynamique de variation du CO₂ atmosphérique ne sera pas visible sur du court-terme.

C'est dans ce contexte général que des observatoires développés à travers le monde ont permis de mettre en évidence les interactions et les rétroactions entre les compartiments de la zone critique, en fonction de paramètres climatiques, géologiques, biologiques... Ainsi des observatoires de type LTER – Long-Term Ecological Research, ont permis de poser les bases d'un suivi à un pas de temps

(très) court des paramètres précédemment cités. En France, les différents observatoires de la zone critique (ORE – Observatoires de Recherche en Environnement ; ZA – Zones Ateliers) ont permis de suivre la dynamique de certains bassins versants (SOERE RBV – Réseau des Bassins Versants) ou de sites hydrogéologiques (ORE H⁺), au travers d’observations hydrogéologiques, géomorphologiques, biogéochimiques, climatiques. Le rassemblement au sein d’une même structure, l’IR OZCAR (Infrastructure de Recherche : Observatoires de la Zone Critique : Applications et Recherches), des différents sites d’observations déployés sur les surfaces continentales étudiant la zone critique, permettra de mesurer *en continu* et de modéliser les cycles de l’eau, du carbone et des éléments associés.

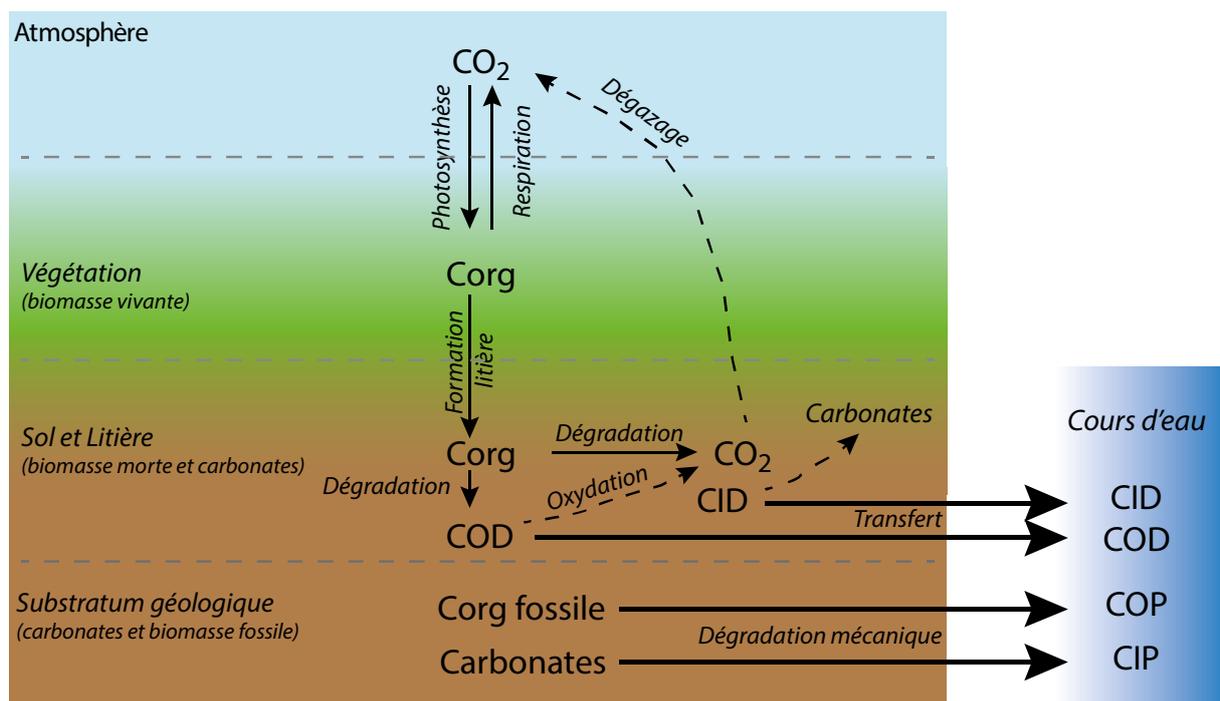


Figure 3: Sources de carbone dans les sols et sous-sols, et transferts vers les cours d'eau. (D'après Amiotte-Suchet, 2007)

IV. Approche et positionnement de mes travaux de recherche

L'ensemble de mes recherches, depuis quasiment mon D.E.A, repose sur les liens forts existant entre les compartiments de la zone critique, vus sous différents angles, différentes échelles spatiales, et différentes échelles temporelles. Les mots clés communs à tous ces petits bouts de recherche sont le carbone, l'atmosphère, le climat et l'érosion. Ils m'ont permis d'aborder le transfert de matières au sein de bassins versants, de grande taille (bassin du Gange et du Brahmapoutre) et petite taille (i.e. Bassin du Coët-Dan, en Bretagne), avec des enregistrements actuels et passés (sols et sédiments). Le traçage des sources et du transfert de matières s'est fait à l'aide de la géochimie élémentaire et la géochimie isotopique.

J'ai pu aborder la zone critique dans des bassins versants actuels sur des échelles de temps courtes (journalière, mensuelle, annuelle ou interannuelle) à l'aide d'Observatoires de Recherche en Environnement développés en Bretagne (ORE Agrhys, ORE H⁺). Selon le type d'échantillons prélevés et

les problématiques abordées, J'ai pu extrapoler la détermination des sources, des processus ou des mécanismes sur des échelles de temps extrêmement variables.

Ainsi, au cours de mes années de recherche, j'ai pu développer deux approches de terrain : (i) l'étude de grands bassins versants (grands fleuves) permettant d'envisager des contrôles et de processus d'envergure globale influençant le climat global de la terre, et (ii) l'étude de bassins versants de petite taille (petits cours d'eau) permettant d'étudier l'impact soit de pressions anthropiques directes ou de conditions environnementales locales en lien avec les conditions environnementales globales.

Afin de déterminer les sources de matériaux et les processus de transferts pendant des phases d'érosion « naturelle » et « anthropique », je me suis basée sur des traceurs géochimiques (isotopiques) fortement liés aux éléments sidérophiles/chalcophiles (Re, Os, Fe), lithophiles (Rb-Sr, Sm-Nd) et organophiles (Re-Os, et $\delta^{13}\text{C}$). Ce manuscrit représente donc un point de transition vers de nouveau(x) thème(s) de recherche pouvant inclure tous les traceurs déjà étudiés et utilisés afin de mettre en évidence les mécanismes de transfert complexes de matériaux ou d'éléments pouvant eux-mêmes avoir des comportement extrêmement complexes dans la zone critique avec des interactions entre des cycles organiques et cycles inorganiques (Figure 4).

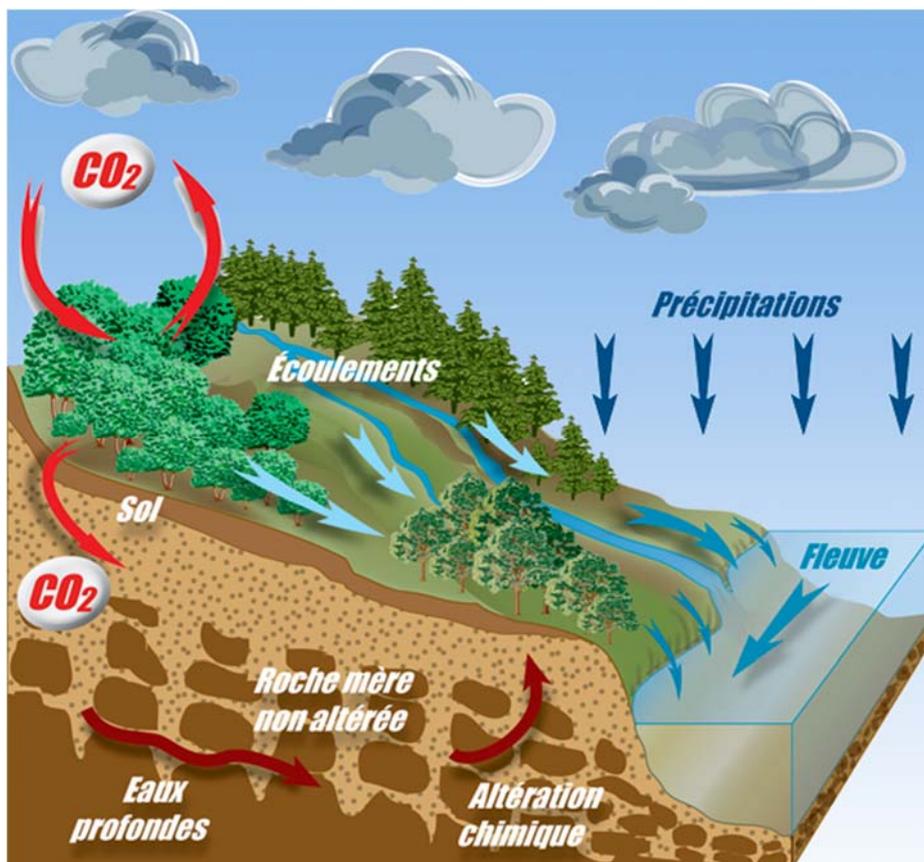


Figure 4 : Illustration de la zone critique abordée au sein du SOERE RBV (Réseau de Bassins Versants) (source : RBV).

C'est dans ce contexte général que s'inscrivent mes activités de recherche et qui se déclinent selon deux thématiques (Figure 5):

- (i) L'impact de l'érosion chimique sur le transfert des éléments chimiques au sein de bassins versants
- (ii) La matière organique : source de matière et vecteur de transport d'éléments associés.

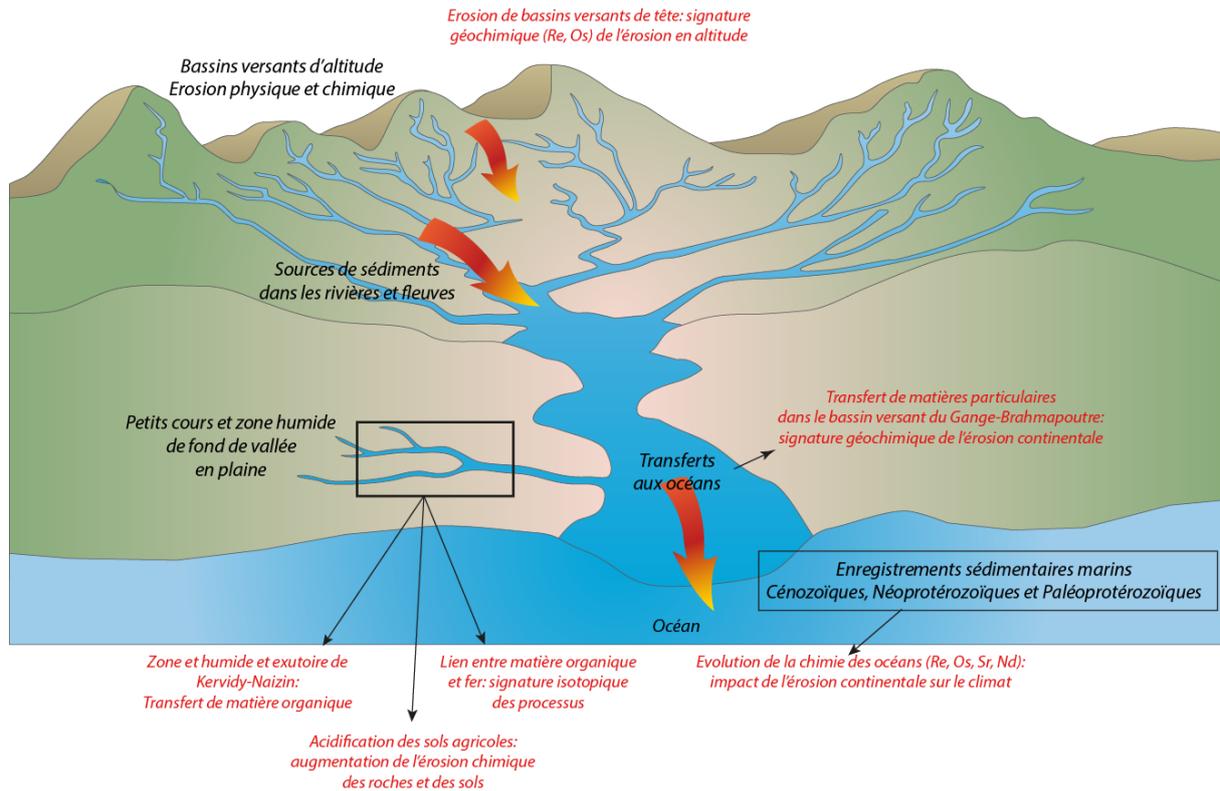


Figure 5: Thématiques abordées dans la plupart de mes travaux de recherche

Les enjeux abordés dans ma recherche sont les suivants :

- Localiser spatialement les zones sources de matières organiques et inorganiques pouvant potentiellement polluer les cours d'eau.
- Déterminer la variabilité temporelle des transferts de matières
- Déterminer les interactions entre la source des éléments et les interactions possibles avec les constituants du sol (interaction Fe-Matières organiques).
- Déterminer les liens possibles entre les transferts de matières et les conditions/variabilités climatiques.

Pour aborder ces thématiques, l'entité « bassin versant » a été la base de recherche d'échantillons. Le bassin versant peut être étudié à grande échelle et à petite échelle soit pour déterminer des sources de matériaux, soit pour étudier des mécanismes et processus. Il faut alors tenir compte de la variabilité tridimensionnelle de la zone critique qui est directement liée à la diversité de processus physiques et chimiques, qui eux-mêmes contrôlent à la fois l'altération chimique et l'évolution du front d'altération, l'érosion chimique et physique, le transport et le transfert du matériel d'altération sculptant ainsi les paysages (Figure 6).

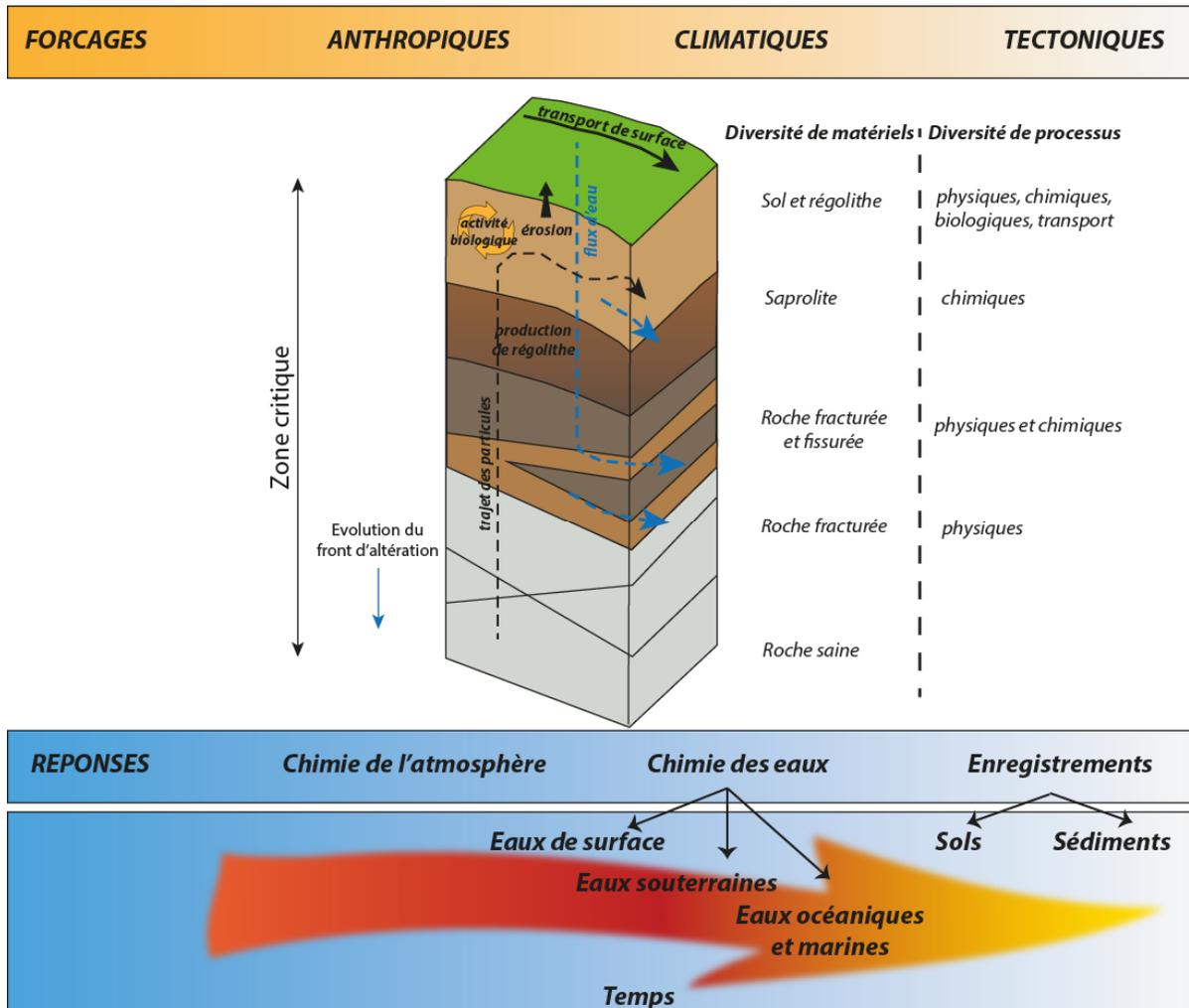


Figure 6: Diagramme schématisé de l'architecture de la zone critique montrant les couches typiques du régoilthe, de la roche altérée et la roche saine; ainsi que les flux d'eau et les trajectoires possibles des particules de roches. Figure modifiée d'Anderson et al. (2007).

A. Les grands bassins versants et les grands fleuves

Les produits d'érosion chimique et physique des grands fleuves sont caractérisés par des compositions chimiques et isotopiques dépendant de nombreux facteurs, globaux et locaux, tels que la lithologie, la zone climatique, le relief (...). Issus de grands bassins versants, les grands fleuves permettent un tri/fractionnement des éléments géochimiques sur de grandes échelles spatiales, et parfois temporelles, pouvant ainsi être responsable de la formation de sédiments, d'un contrôle de la composition chimique des océans et de la régulation du climat à l'échelle géologique (*voir réponses long-terme de la zone critique*).

Les (grands) fleuves intègrent les produits d'érosion de lithologies variées présents au sein des bassins versants de grande taille. Ainsi la charge dissoute de ces fleuves est composée de produits issus de l'hydrolyse et dissolution de roches silicatées et d'autres issus de la dissolution de roches carbonatées ou évaporitiques. Ces produits d'érosion sont ensuite transférés aux océans, où ils s'enfouissent et enregistrent les variations temporelles de paramètres globaux. Dans le cadre de ma thèse de doctorat, le bassin du Gange-Brahmapoutre a été le berceau de mes prélèvements

d'échantillons de sédiments et de sols. Ainsi, différents paramètres ont pu être étudiés pour savoir leur influence possible sur l'érosion chimique et physique des roches (et sols), ainsi qu'aborder les processus d'érosion et de diagenèse.

B. Les bassins versants de petite taille

Partie intégrante des bassins versants de grande taille, ces petits bassins versants, d'échelle régionale, voire locale, sont d'excellents candidats pour aborder l'impact de paramètres locaux, tels que la pression anthropique, sur le cycle naturel du carbone et sur l'érosion des roches. Ils présentent des propriétés intrinsèques importantes permettant de se focaliser sur un nombre de paramètres restreints dans le contrôle de l'altération chimique. Généralement, les bassins versants de petite taille présente une géologie, une écologie et histoire de l'occupation des sols relativement homogènes. Jusqu'à présent, de nombreuses études à ce sujet se sont portées sur des bassins versants carbonatés, et dans une moindre mesure ceux sur socle cristallin (*Perrin et al., 2008 ; Barnes et Raymond, 2009*).

L'entité «bassin versant de tête» a été identifié plutôt sous le nom de bassin monolithologique durant la thèse avec pour variable, comme leur nom l'indique, leur lithologie. Par la suite, les bassins versants de petite taille en tête du réseau hydrographique ont pu être étudiés au travers d'Observatoire de Recherches en Environnement (ORE), dans le cadre de l'ORE Agrhys. Ces ORE permettent de s'intéresser à des paramètres isolés (type de roches, sources de matières,...) dans un contexte local. Ainsi les relations et les couplages entre des processus hydrologiques et chimiques dans les bassins versants peuvent être mis en évidence en étudiant l'évolution temporelle et spatiale des compositions chimiques des eaux de surface/cours d'eau.

C. Les outils isotopiques

L'intérêt d l'outil isotopique pour étudier les sources, les processus et les flux de matières sur les continents, dans le continuum continent-océan, et le devenir de ces apports sur les continents a été fortement développé au travers de différentes études appliquées à des échelles spatiales et temporelles très variables (e.g. *Berner et al., 1983 ; Mackenzie et al., 1993*). Ces questions sont notamment pertinentes pour l'étude du carbone organique (et des métaux associés) dans les cycles (hydro)biogéochimiques.

Les études utilisant un multi-traçage élémentaire et isotopique se sont fortement développées au cours plusieurs dizaines d'années afin de mieux comprendre les processus chimiques et physiques impliqués dans l'altération des roches et des minéraux, et dans le transport des produits d'érosion sous forme particulaire et dissoute (*Åberg et al., 1989 ; Kurtz et al., 2002 ; Derry et al., 2006 ; Pett-Ridge et al., 2009*). Le multi-traçage repose donc l'utilisation combinée de traceurs ou marqueurs naturels des matériaux initiaux (roches, minéraux, eaux) afin d'identifier les sources de solutés ou de matériaux solides et étudier les processus impliqués dans le recyclage biogéochimique. Ce type d'étude se développe essentiellement à l'échelle du bassin versant (*Meek et al., 2016*).

Ainsi, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, traceur conservatif, est utilisé pour retracer la source des éléments en solution, déterminer les trajets de transfert et les processus de mélange de solutés au sein d'un

bassin versant étant donné qu'il ne fractionne pas pendant les processus biogéochimiques, l'évapotranspiration, la dissolution/précipitation de minéraux (e.g. *Åberg et al., 1995 ; Hogan et Blum, 2002*). Étant donné que le Sr a le même comportement chimique que le Ca, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et Ca/Sr peuvent être combinés pour tracer les sources de Ca dans les écosystèmes terrestres (*Miller et al., 1993 ; Blum et al., 2002 ; Pett-Ridge et al., 2009*).

Cet aspect du traceur $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a été utilisé pour tracer les sources des cations libérés en solution dans le bassin versant de Kerrien-Kerbernez (ORE Agrhys) en lien avec les activités agricoles du site (*Pierson-Wickmann et al., 2009*), mais aussi utilisé pour tracer les sources de sédiments himalayens parvenant aux cours d'eau majeurs, et aux océans (*Pierson-Wickmann et al., 2001*).

Les autres traceurs isotopiques utilisés précédemment durant ma thèse portaient principalement sur le traçage des sources de matériaux particulaires à différentes échelles de temps, comme les systèmes Sm-Nd, Re-Os, en plus du système Rb-Sr précédemment cité.

Dans la suite du manuscrit, les travaux passés et le projet futur seront présentés dans trois chapitres distincts mettant en lumière un changement d'échelle spatiale passant d'études dans des grands bassins versants (Himalaya) à des petits bassins versants.

I. Généralités

L'altération et l'érosion des continents peuvent affecter à la fois la composition chimique de l'atmosphère, et plus spécifiquement jouer sur la dynamique de la concentration en CO₂, ainsi que la chimie des océans au travers de la composition de la charge dissoute des grands fleuves. Ces processus peuvent contrôler le climat global de la Terre sur de larges échelles de temps (e.g. sur plusieurs millions d'années) (*Berner et Caldeira, 1997 ; Raymo et Ruddiman, 1992*). De même le climat, vu sous l'angle de la température et du taux de précipitation, est un facteur critique influençant l'altération chimique des silicates (*White et Blum, 1995*).

Depuis 40 Ma, un refroidissement global de la Terre a été enregistré dans diverses archives sédimentaires marines (*Berner et al., 1983 ; Miller et al., 1987 ; Zachos et al., 1994*). Ce refroidissement global a été souvent imputé à un taux d'érosion croissant des roches silicatées en lien avec l'orogénèse de la chaîne himalayenne et la mise en place du Plateau Tibétain (*Raymo et al., 1988 ; Raymo et Ruddiman, 1992*). Depuis plus de 30 ans, les enregistrements sédimentaires marins à travers le monde, ainsi que les grands systèmes hydrographiques actuels et passés ont été largement étudiés pour comprendre les liens entre les flux et les compositions des produits d'érosion, les paramètres climatiques et la chimie des océans. Le bassin versant du Gange et du Brahmapoutre est l'un de ces sites, théâtres de recherches internationales, notamment portant sur la recherche de traceurs/indicateurs géochimiques de l'activité tectonique et de l'érosion.

Des traceurs géochimiques ('proxies') sont souvent utilisés pour avoir une information indirecte sur les contraintes de l'érosion chimique sur la composition géochimique des océans. Divers traceurs géochimiques ont été étudiés et recherchés ces dernières décennies, notamment les systèmes Rb-Sr, Sm-Nd, Re-Os, $\delta^6\text{Li}$, $\delta^{13}\text{C}$

Les flux de cations majeurs et de strontium des continents aux océans sont utilisés pour reconstituer la dynamique de l'érosion et altération des continents. Plus spécifiquement, la région himalayenne représente un gros pourvoyeur d'éléments en phase dissoute et particulaire de la croûte continentale aux océans (*Bickle, 1996*). *Une question majeure est l'importance de l'érosion de la chaîne himalayenne dans le contrôle et la dynamique du climat sur de longues échelles de temps.*

En l'absence d'observations directes, les paléo-enregistrements marins (sédiments détritiques et sédiments carbonatés) sont utilisés pour constituer la composition de l'eau de mer contemporaine. Ainsi les rapports isotopiques d'éléments tels que Sr, Os, Hf, Nd et Pb sont utilisés comme information indirecte des flux d'érosion chimique passés. (e.g. *Oxburgh, 1998 ; Raymo et Ruddiman, 1992 ; Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000, Pegram et al., 1992*).

Les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) représentent un indicateur géochimique de l'altération chimique des silicates. Les flux de strontium aux océans est dépendant principalement de l'altération (i) de roches silicatées, dont le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dépend directement du rapport élémentaire Rb/Sr et de l'âge de la roche, et (ii) de roches carbonatées, qui sont en général dépourvues de Rb, et donc maintiennent un faible rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (*Palmer et Edmond, 1989, 1992*). Cet indicateur peut être directement utilisé sur des sédiments de rivières ou des sédiments marins, des carottes sédimentaires marines, ou dans la phase dissoute des rivières. Ainsi un signal actuel ou fossile peut permettre d'appréhender l'influence de l'érosion de roches silicatées dans le contrôle de la chimie des eaux actuelles ou anciennes, marines ou continentales (*Oliver et al., 2003*) (Figure 7).

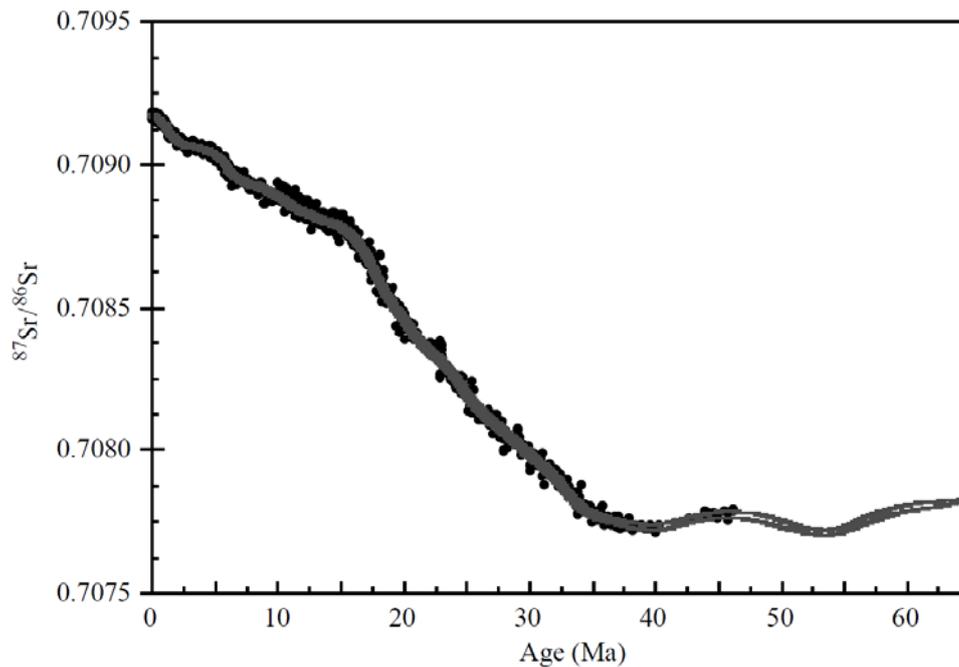


Figure 7: Variation du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des océans depuis 65 Ma (figure issue de *Ravizza et Zachos (2004)*)

Cependant, l'enregistrement du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les océans n'est pas forcément le meilleur traceur de l'érosion chimique des silicates. Les roches carbonatées s'érodent chimiquement plus rapidement que les roches silicatées, ce qui peut compliquer le message délivré par les isotopes de Sr dans les archives sédimentaires (*Palmer et Edmond, 1992 ; Jacobson et al., 2002*).

Le système Re-Os est aussi un système isotopique utilisé pour tracer l'érosion continentale. Le rapport isotopique d'Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) (Figure 8) dans les océans présente quelques similitudes avec $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figure 7). En effet, le comportement des éléments pères et fils pendant la fusion mantellique est comparable : les éléments pères (Rb et Re) sont plus incompatibles que les éléments fils (Sr et Os), ce qui permet d'avoir une croûte continentale avec des rapports Rb/Sr et Re/Os plus élevés que dans le manteau. De plus, l'Os, tout comme le Sr, présente une concentration et composition isotopique relativement homogène dans les océans, expliquées par un temps de résidence marin plus long que le temps de mélange des océans (2 Ma pour Sr (*Palmer et Edmond, 1989*), et 35-50 ka pour Os (*Peucker-Ehrenbrink et Ravizza, 2000*). Pendant l'érosion des surfaces continentales, de l'Os radiogénique, avec un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} > 1.2$, est libéré par les fleuves aux océans. Les roches mantelliques et extra-terrestres, autres sources possibles d'Os dans les océans, sont quant à elles définies par des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ faibles ($\sim 0.12-0.13$). L'eau de mer actuelle présente un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ proche de 1.0 (*Levasseur et al., 1998*). De plus, le faible temps de résidence de l'Os dans les océans (~ 35 ka ; *Levasseur et al., 1998*), permet d'obtenir une forte résolution chronologique de l'enregistrement de l'Os marin, à travers des enregistrements sédimentaires. Ainsi tracer l'évolution de l'érosion chimique des continents pendant les variations glaciaires-interglaciaires peut être envisagé (*Oxburgh et al., 2007*). Les isotopes de l'Os sont donc un autre traceur puissant pour reconstruire les variations de l'érosion chimique des continents (e.g. *Ravizza et Esser, 1993 ; Peucker-Ehrenbrink et Blum, 1998*), pour tracer les sources des sédiments continentaux (*Ravizza et Bothner, 1996 ; Pierson-Wickmann et al., 2001 ; Rauch et al., 2004*).

Ces deux systèmes isotopiques permettent d'intégrer une histoire géologique globale des apports aux océans. Plus spécifiquement, les enregistrements isotopiques d'Os et Sr sont utilisés pour contraindre les changements dans les apports fluviaux des continents au cours du temps.

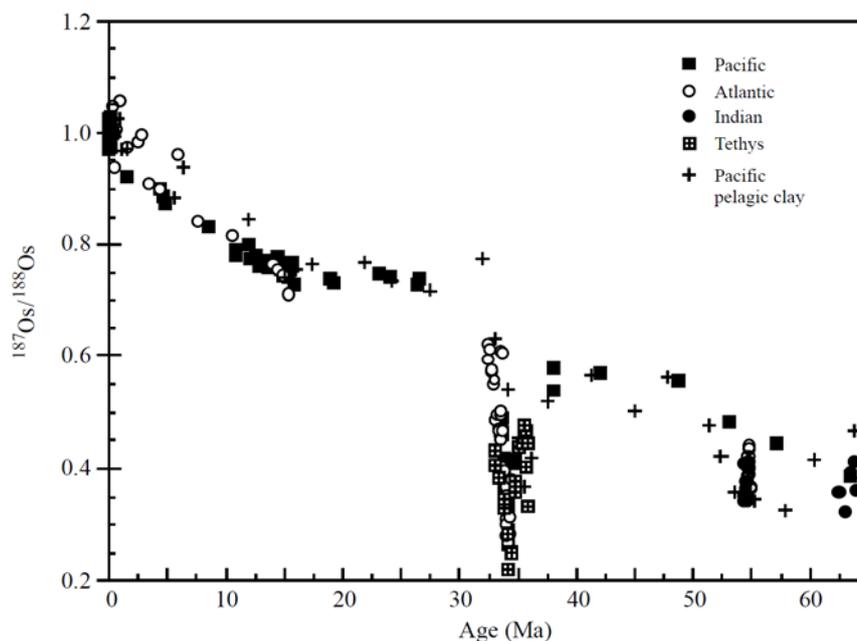


Figure 8: Variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des océans pendant le Cénozoïque (figure issue de [Ravizza et Zachos \(2004\)](#))

Cependant, les deux systèmes isotopiques présentent des différences significatives permettant un découplage du signal isotopique dans les océans. Ce découplage est à relier au comportement chimique même de l'Os et du Sr. Le Sr a une forte affinité pour les minéraux carbonatés, tandis que Re et Os ont une plus forte affinité pour les phases métalliques et sulfurés, montrant leur comportement sensible aux conditions redox (sidérophiles et chalcophiles).

Ainsi, entre 15 Ma et l'actuel et entre 40 et 25 Ma, les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans l'eau de mer ont fortement augmenté. Cette corrélation reflète des périodes de forte érosion chimique de la croûte continentale ([Peucker-Ehrenbrink et al., 1995](#)). Les compositions isotopiques de Sr et Os ne sont pas toujours covariantes. En effet, entre 65 et 40 Ma, l'Os de l'eau de mer devient plus radiogénique, tandis que le Sr varie peu. Ce découplage des 2 systèmes indique de l'érosion chimique influence de manière différente les deux systèmes isotopiques. En effet, l'érosion de roches et sédiments riches en matières organiques libère de grandes quantités d'Os radiogénique et peu de Sr dans les océans. Dans ce cas, les variations isotopiques d'Os dans les sédiments marins peuvent être utilisées pendant traceur indépendant du recyclage du carbone des continents aux océans ([Pegram et al., 1992](#)).

C'est dans ce contexte général de changement climatique et d'érosion continentale que l'étude du système isotopique Re-Os a permis de mettre en évidence l'importance de l'érosion continentale sur le bilan d'Os dans les océans et de mettre en évidence l'importance de la susceptibilité à l'érosion de phases minérales et de lithologies (i.e. roches riches en matières organiques, roches carbonatées), dans le cadre du bassin versant du Gange et du Brahmapoutre.

II. Le cas du système hydrographique Gange-Brahmapoutre

Les grandes chaînes de montagnes, i.e. l'Himalaya, de par leur relief exceptionnel et le système hydro- et oro-graphique très développé, sont les lieux privilégiés de l'érosion des continents. En effet, la mise en place de la chaîne himalayenne, puis son érosion physique et chimique, implique le transfert

et le transport de matériaux d'érosion sous forme particulaire et dissoute. Ainsi le transfert de ces produits d'érosion des continents aux océans agit sur l'équilibre des environnements à des échelles de temps très diverses. A l'échelle des temps géologiques, l'érosion himalayenne est un des mécanismes régulateur naturel du cycle du carbone en enfouissant de la matière organique et en érodant chimiquement des roches carbonatées et silicatées. A plus court terme, le bassin versant himalayen assure la stabilité et la fertilité des sols...

Les enjeux de cette recherche reposent sur le lien fort entre l'érosion et le cycle du carbone, et par conséquent les grands cycles climatiques qu'a pu subir la Terre. L'érosion joue un rôle majeur dans le cycle du carbone en mobilisant du CO₂ atmosphérique, d'origine volcanique et biochimique, et en le transférant vers les réservoirs sédimentaires. L'érosion utilise du CO₂ atmosphérique pour altérer les roches silicatées, ce qui engendre un flux d'alcalinité et de cations dissous vers les océans. Ceux-ci alimentent la précipitation de carbonates biogéniques qui séquestre du C sur des échelles de temps géologiques. Parallèlement, l'érosion entraîne des fragments organiques avec le flux particulaire des rivières. Ces processus érosifs (altération des roches et transport de produits d'érosion) peuvent être suivis ou identifiés à l'aide de traceurs géochimiques (élémentaires ou isotopiques).

Ainsi dans le bassin versant du Gange-Brahmapoutre, les rivières présentent des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr extrêmement élevés, combinés à des flux de Sr très élevés (*Palmer et Edmond, 1989 ; Krishnaswami et al., 1992 ; Chabaux et al., 2001*). C'est pourquoi, il est considéré que le système Gange-Brahmapoutre joue un rôle important dans le bilan global du Sr dans les océans actuels, et qu'il a contribué de manière très significative à l'augmentation continue du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dans les océans depuis au moins 40 Ma (*Krishnaswami et al., 1992; Richter et al., 1992; Bickle, 1996; Galy et France-Lanord, 1999; English et al., 2000*), correspondant à la période de surrection de la chaîne himalayenne (*Burke et al., 1982; Hess et al., 1986*) (Figure 7). Cependant, l'utilisation de ce seul traceur pour identifier l'altération des silicates comme moteur du réchauffement climatique pose actuellement quelques questions. En effet, des études plus récentes montrent que les seules roches silicatées ne sont pas les seuls pourvoyeurs de Sr radiogénique. Certains carbonates radiogéniques pourraient aussi contribuer à l'augmentation du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr enregistré dans les archives sédimentaires (*Blum et al., 1998 ; English et al., 2000 ; Bickle et al., 2001*).

La problématique à l'origine de mes premiers travaux de recherche en thèse a été la compréhension du comportement du Re et Os pendant les processus exogènes de l'érosion continentale. En effet, afin d'utiliser un système isotopique comme « proxy », la connaissance « exhaustive » du système est nécessaire. Connaître les phases porteuses de Re et Os dans environnements continentaux, leur comportement pendant la pédogenèse... ont été mes premières questions de recherche.

III. Le système Re-Os : indicateur de la provenance de sédiments continentaux dans les océans

(Articles associés à cette thématique : Reisberg et al., 1997 ; Pierson-Wickmann et al., 2000 ; Pierson-Wickmann et al., 2001 ; Pierson-Wickmann et al., 2002a ; Pierson-Wickmann et al., 2002b ; Oxburgh et al., 2007)

Hypothèse testée : les isotopes de l'Os et le système isotopique Re-Os permettent de tracer la provenance de sédiments continentaux dans les cours d'eau et permettent une construction des apports sédimentaires aux océans, sur des échelles de temps long-terme.

L'érosion intense de la chaîne himalayenne, sous un climat tropical, tend à appauvrir l'atmosphère en CO₂ à long terme. Un bilan géochimique tenant compte des sources (les formations géologiques himalayennes) et des milieux de dépôts marins dans le Cône du Bengale dans l'Océan Indien permet d'appréhender l'importance de l'érosion et des flux d'érosion pour différents éléments géochimiques. En effet, certains éléments géochimiques, tels que le rhénium (Re) et l'osmium permettent de tracer des sources et des processus liés à l'érosion physique et chimique.

Pour le budget de l'osmium dans les océans, l'érosion continentale représente la source majeure d'Os dissous. Un des enjeux de cette étude était de caractériser le comportement de traceurs potentiels de l'érosion (physique), le Re et l'Os, pendant des processus exogènes (altération chimique, érosion, transport) et son influence sur le budget marin. Les sédiments de rivières himalayennes drainant la chaîne des sommets à l'exutoire et marins du Cône du Bengale ont été les principaux matériels étudiés. La phase dissoute n'a pas été étudiée pour cause de limite analytique à ce moment.

1. Traçage isotopique des produits d'érosion de la chaîne himalayenne : le cas de l'osmium

Hypothèse de travail : les schistes noirs du Moyen Pays : source unique d'Os radiogénique

La chaîne himalayenne est caractérisée par la présence de 3 principales formations géologiques (séries sédimentaires téthysiennes - TSS, haut Himalaya cristallin - HHC, Bas Pays - LH). Les formations du Haut Himalaya (TSS et HHC) sont caractérisées par des compositions isotopiques en Os (¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os) comparables à celle de la croûte continentale moyenne. Le Bas Pays (LH) se distingue par la présence de lithologies particulières riches en Os radiogénique : les schistes noirs et des carbonates impurs. Les autres lithologies du LH ont aussi des signatures comparables à celle de HHC et TSS.

Les sédiments de rivières, produits directs de l'érosion physique (et chimique) de ces formations, montrent la même gamme de signatures isotopiques que les roches. La comparaison des roches et des sédiments a permis d'identifier que le Bas Pays était la source d'Os radiogénique. Dans un premier temps, la contribution de schistes noirs du LH comme source unique d'Os radiogénique a été testée (Figure 9 ; Pierson-Wickmann et al., 2000). L'érosion chimique des schistes noirs cambriens à précambriens du Moyen Pays peut être considérée comme une source de Re et d'Os radiogénique dans les cours d'eau du bassin versant du Gange-Brahmapoutre. Ces données sont cohérentes avec les données de la littérature (Singh et al., 1999 ; Dalai et al., 2002). Les proportions calculées, trop élevées, de schistes noirs supposent alors (i) soit une érosion à l'état non stationnaire, (ii) soit une autre source d'Os radiogénique pour expliquer les rapports ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os radiogéniques des sédiments échantillonnés à la sortie de la chaîne et de ceux du Gange. Les sédiments du Brahmapoutre, étant moins radiogéniques, sont quant à eux éventuellement expliqués par la présence d'affleurements d'ophiolites dans le bassin source du Brahmapoutre. Ces données obtenues sur les sédiments de rivières sont dans la même logique que celles obtenues sur des paléosols (Chesley et al., 2000), et sur les eaux de rivières (Levasseur et al., 1999 ; Paul et al., 2009).

Ainsi l'érosion chimique de ces schistes himalayens laisse suggérer qu'ils représentent une source importante d'Os radiogénique, pouvant fortement influencer, voir contrôler la composition isotopique d'Os des océans depuis 15 Ma (Singh et al., 1999).

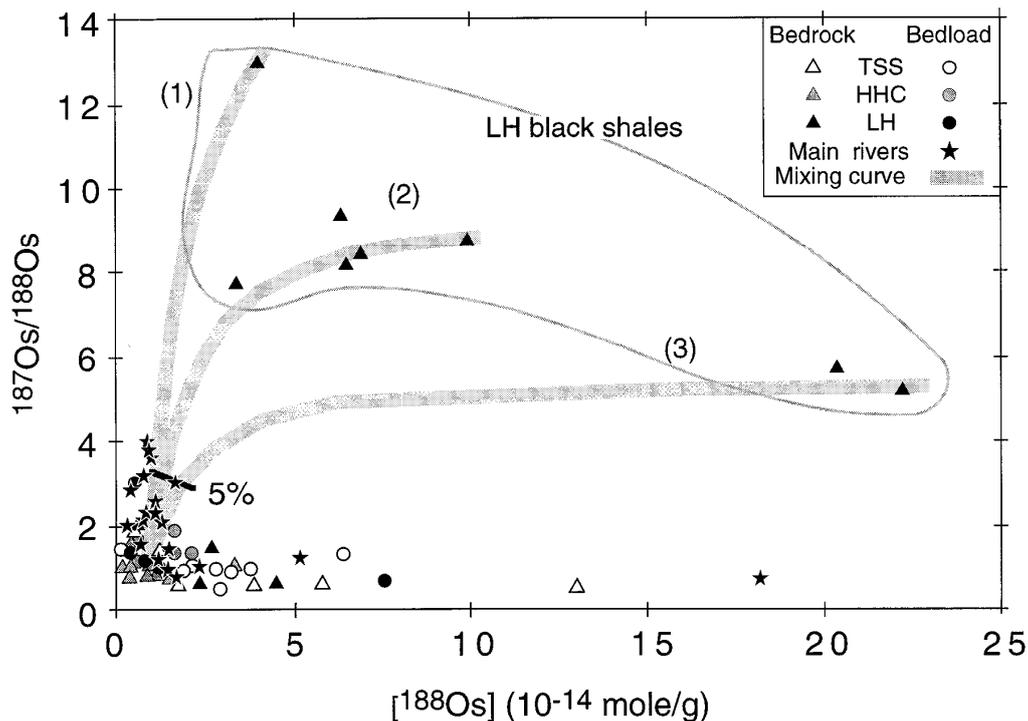


Figure 9 : Composition isotopique d'Os ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) des sédiments de rivières et roches sources de la chaîne Himalayenne et du Bangladesh en fonction de la concentration en ^{188}Os . Avec une concentration en Os croissante, les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ présentent deux tendances : (1) des rapports proches de 1.2 et (2) des rapports très radiogéniques. Les courbes représentent des mélanges entre des schistes noirs du LH et les roches cristallines du HHC e différentes proportions. Une moyenne de 4% de schistes noirs pourrait expliquer la signature isotopique en Os des sédiments de rivières. Figure issue de Pierson-Wickmann et al. (2000).

2. Identification d'une autre source d'Os radiogénique que les schistes noirs

Hypothèse de travail : les schistes noirs du Moyen Pays ne sont peut-être la seule source d'Os radiogénique en Himalaya.

Les schistes noirs cambriens et précambriens représentent une source majeure d'Os radiogénique dans le bilan global d'Os des fleuves et dans les océans (e.g. Pierson-Wickmann et al., 2000 ; Dalai et al., 2002 ; Ravizza et Turekian, 1989). Par contre, les schistes noirs n'expliquent pas à eux seuls la composition isotopique en Os des sédiments de rivières, surtout dans la chaîne himalayenne. En effet, une relation positive entre le taux de carbonate et la concentration en Os, ainsi que la composition isotopique d'Os montre que certains carbonates de la chaîne himalayenne sont des candidats potentiels à l'apport d'Os radiogénique dans les sédiments (Figure 10). Les carbonates trouvés dans les sédiments de rivières représentent environ 25% du sédiment, et proviennent majoritairement du Moyen Pays (Galy et France-Lanord, 1999). Cette hypothèse « carbonate » est cohérente avec l'estimation de contribution relative des schistes noirs (70%) et des carbonates (25%) faite par Levasseur et al. (1999) pour l'Os contenu dans les sédiments du Gange. La présence de cette forte proportion de carbonate indique que l'érosion/altération chimique n'est pas assez poussée pour solubiliser les reliques de carbonates issus de l'érosion des formations TSS et du Moyen Pays.

L'intervention conjuguée des carbonates et des schistes noirs du Moyen Pays peut expliquer les données isotopiques d'Os des sédiments de rivières himalayennes. Une conséquence directe est

que l'érosion himalayenne engendre 3 sources d'Os distinctes : (i) les silicates himalayens, (ii) les schistes noirs du Moyen Pays et (iii) les carbonates impurs du Moyen Pays. Cette érosion ne doit pas se faire à l'état stationnaire (*Pierson-Wickmann et al., 2002a*).

Les données ainsi obtenues permettent de suggérer que la présence d'Os (très) radiogénique dans les carbonates n'est pas due à la simple décroissance radioactive du ^{187}Re en ^{187}Os . Les forts rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ mesurés seraient à relier à la mobilisation de l'Os et du Re, engendrant (i) une perte récente de Re ou (ii) un apport de ^{187}Os . Mais cela ne semble pas aussi simple, car l'absence de matière organique ne permet pas de concentrer de telles quantités de Re dans ces roches.

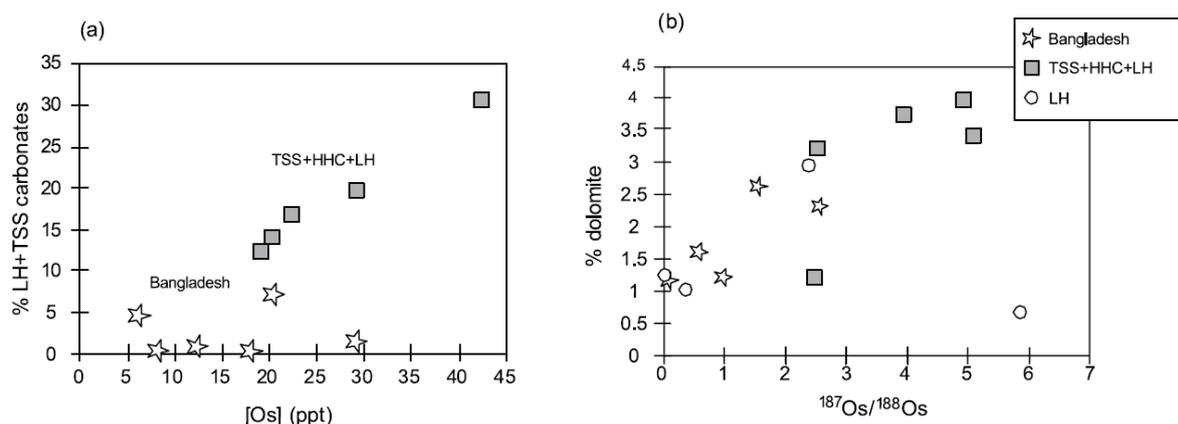


Figure 10 : (a) Variation de concentration en Os en fonction de la proportion de carbonates des TSS et LH dans les sédiments de rivières. (b) Variation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des sédiments en fonction du pourcentage de dolomite. 'Bangladesh' indique les sédiments prélevés dans la plaine Indo-Gangétique (étoiles). Les cercles représentent les sédiments de rivières qui traversent uniquement le LH. Figure issue de *Pierson-Wickmann et al. (2002a)*.

Le Re, étant un métal chalcophile et sidérophile, peut se concentrer dans des sulfures hydrothermaux. L'oxydation de sulfures permet alors la libération du Re en solution, préférentiellement à l'Os, qui garde un fort rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$. L'importance de l'érosion chimique des roches riches en matière organique (schistes noirs) peut engendrer une forte augmentation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de l'eau de mer au cours des temps géologiques, car étant riches en Re et Os, avec un fort rapport Re/Os (*Ravizza, 1993*). De plus, le Re et Os sont fortement mobilisés pendant l'érosion chimique de ces roches (*Peucker-Ehrenbrink et Hannigan, 2000 ; Jaffe et al., 2002 ; Pierson-Wickmann et al., 2002*).

Dans le contexte de l'évolution du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des océans, il a été suggéré que l'érosion des roches riches en matières organiques (i.e. schistes noirs) pouvait apporter des flux plus importants d'Os radiogénique aux océans que l'Os dérivés de l'érosion d'autres lithologies des surfaces continentales (*Pegram et al., 1992, 1994 ; Ravizza et Esser, 1993 ; Singh et al., 1999*). En effet, les schistes noirs sont caractérisés par une forte concentration en Os, avec un fort rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, et pouvant libérer de l'Os radiogénique pendant leur érosion (*Singh et al., 1999 ; Peucker-Ehrenbrink et Hannigan, 2000 ; Jaffe et al., 2002 ; Pierson-Wickmann et al., 2002b*). De plus les rivières drainant ces schistes noirs sont souvent caractérisées par des rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ élevés. La mobilité de l'Os radiogénique libéré par l'altération des schistes noirs est limitée par sa précipitation dans des phases secondaires comme les argiles et les oxydes de fer pendant l'altération et le transport. La formation d'oxyhydroxydes secondaires est relativement commune pendant l'érosion de sédiments riches en matières organiques, permettant la présence de pyrites.

3. Mobilité de Re et Os pendant la pédogenèse

Hypothèse de travail : l'Os et le Re sont découplés pendant l'altération et la pédogenèse.

L'analyse de sols a permis d'établir que les concentrations d'Os et de Re, ainsi que les rapports isotopiques sont stables avec la profondeur. Ils ont les mêmes caractéristiques que les formations himalayennes sur lesquelles ils se sont développés. Les sols issus de schistes noirs montrent une baisse importante dans leurs concentrations en Os et en Re, ainsi que de carbone organique par rapport à des schistes noirs du LH classiques. Cela suggère que l'oxydation ou minéralisation du carbone organique, et la perte d'Os et surtout de Re se produisent par l'intermédiaire de fluides dans les premiers stades de l'érosion/altération, sans doute lors du passage de la roche saine au saprolite (Figure 11; *Pierson-Wickmann et al., 2002b*). La mobilisation d'Os et de Re dans des fluides peut impliquer la fixation d'Os, et non de Re, sur des phases secondaires. Le Re est plus mobile que l'Os qui peut être refixé dans des phases en traces de type oxydes de fer pendant l'altération.

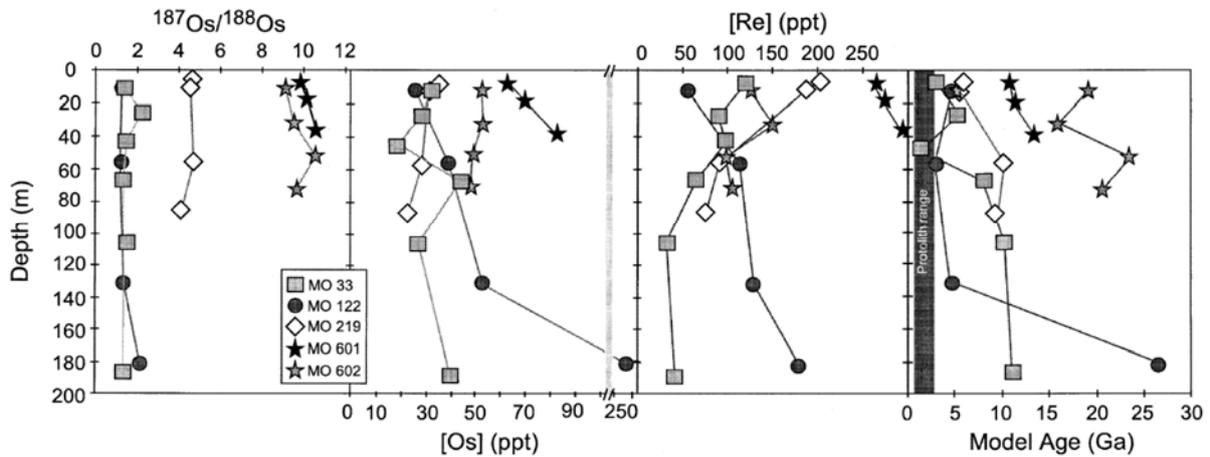


Figure 11: Profil en profondeur du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$, de [Os], [Re], et de l'âge modèle d'Os pour différents sols. L'âge du protolithe est issu de *Pierson-Wickmann et al. (2000)*. L'âge modèle d'Os est calculé en supposant un rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ initial de 0.7. Figure issue de *Pierson-Wickmann et al. (2002b)*.

4. Dépôts des sédiments dans le Cône du Bengale

Hypothèse de travail : Utilisation du rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ comme traceur de sources de sédiments continentaux dans les océans.

L'étude de sédiments couvrant le Néogène ou les derniers cycles glaciaires a permis d'établir que l'érosion himalayenne est la principale source de sédiments déposés dans le Cône du Bengale durant cette période (*Pierson-Wickmann et al., 2001*). Selon la localisation géographique et les processus de transport des sédiments, leur composition isotopique d'Os et leurs concentrations en Os et Re varient. Le Cône actif est largement alimenté par une source sédimentaire purement himalayenne. Selon la direction des courants marins et la situation par rapport au chenal actif, des sources sédimentaires secondaires peuvent intervenir, comme par exemple, les sédiments issus de l'érosion de la chaîne indo-birmane dans le nord-est de la Baie du Bengale, ou l'érosion de complexes granitiques du Sri Lanka dans la partie distale du Cône.

La similitude des rapports isotopiques des sédiments du Néogène et des cycles glaciaires du cône actif implique que la source dominante n'a pas changé depuis 16 Ma. Dans certaines zones de la

Baie du Bengale où le taux de sédimentation est faible, des variations importantes dans la composition isotopique d'Os peuvent être expliquées par une fraction d'Os hydrogénétique importante dans les sédiments. Une adsorption d'Os marin sur les particules sédimentaires est donc envisagée. Aucune perte importante d'Os radiogénique pendant le transport de sédiments ou après leur dépôt dans le Cône n'a été mise en évidence. Mais le comportement du Re et Os dans les estuaires, permettant le passage des eaux douces aux eaux marines a été soulevé.

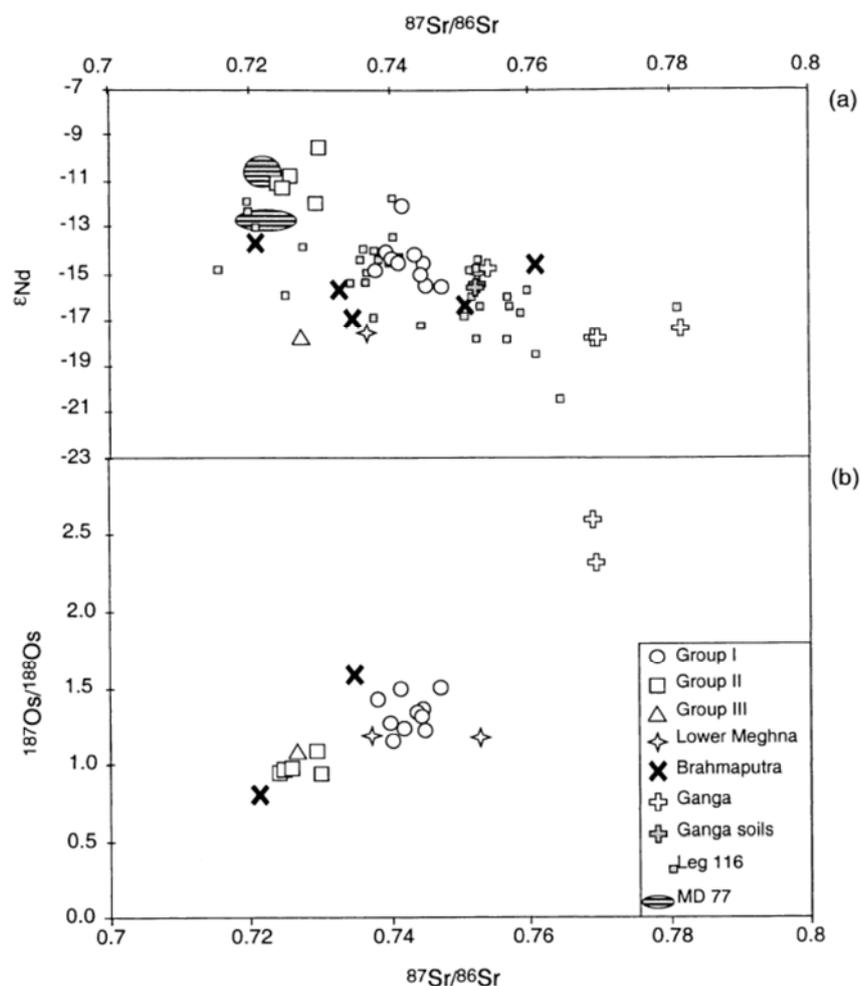


Figure 12 : Composition isotopique de Nd, Sr et Os dans les sédiments du Cône du Bengale issus des forages du SONNE 93. Les compositions isotopiques de Sr et Nd sont déterminées sur la fraction silicatées et celle d'Os sur la fraction totale. Les données de MD 77 sont issues de Colin et al., (1999). Figure issue de Pierson-Wickmann et al. (2001).

5. Les isotopes de l'osmium : traceur de l'érosion continentale

Hypothèse de travail : Le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$: traceur (générique) de sources de sédiments continentaux dans les océans. Application à des sédiments marins de la Mer des Caraïbes.

Le contrôle du rapport isotopique $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des océans par l'érosion de roches silicatées continentales, et plus spécifiquement riches en matière organique, est indéniable. L'application du système isotopique Re-Os dans des sédiments marins du bassin de Cariaco (Venezuela) a permis d'appréhender les relations entre des changements climatiques en périodes glaciaires-interglaciaires et le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ illustrant l'érosion continentale. Les sédiments du Leg ODP 165 (site 1002) ont permis de montrer une excellente corrélation entre l'enregistrement de la composition isotopique de

l'eau à partir des mesures de $\delta^{18}\text{O}$ de planctons, avec le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ des eaux marines contemporaines sur les derniers 191 ka (Figure 13; *Oxburgh et al., 2007*).

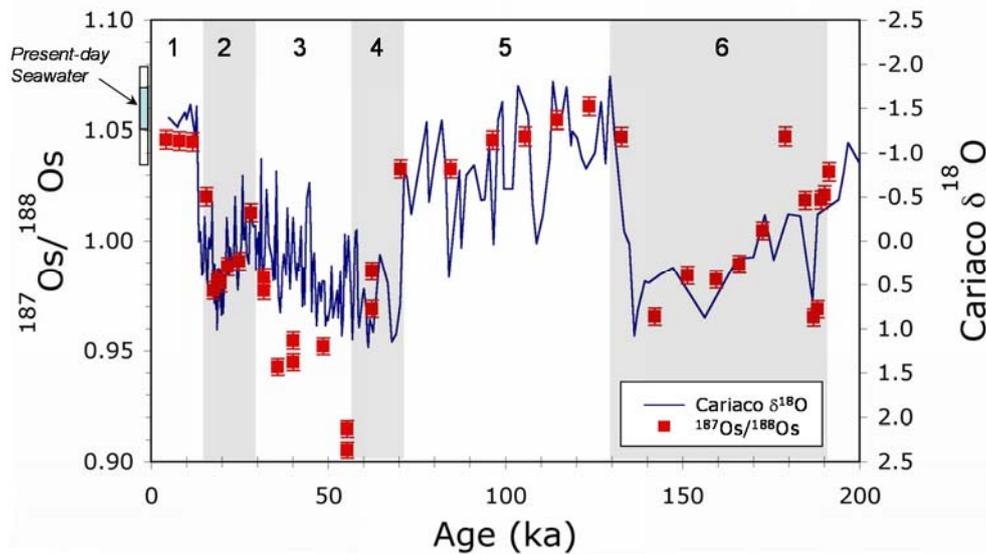


Figure 13 : Evolution de la composition isotopique d'Os comparée à celle des isotopes de l'oxygène, de l'eau (données de Peterson et al. (2000) du site ODP 1002 dans le bassin de Cariaco. Les épisodes isotopiques marins (MIS) sont indiqués, avec des nombres pairs pour les épisodes glaciaires. Les barres d'erreur de $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ sont de 0.4% (2σ). Le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de l'eau de mer actuelle est de *Levasseur et al. (1998)*. Figure issue de *Oxburgh et al. (2007)*.

Ainsi pendant les périodes glaciaires, les rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ moins radiogéniques indiquent une diminution des flux de sédiments terrigènes arrivant dans le bassin. Ceci peut donc suggérer (i) un flux croissant d'Os non radiogénique dans les océans ou (ii) un flux décroissant d'Os radiogénique des sources continentales. Plus globalement, par comparaison avec des sédiments marins d'autres sites (bassin de Santa Barbara, Mer du Japon...), le rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ de l'eau de mer présente des variations globales pendant le Pléistocène, avec des périodes de faibles rapports $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ indiquant une baisse des apports sédimentaires continentaux pendant les périodes froides/glaciaires expliquées par une aridité croissante et une couverture neigeuse ou glacée sur les masses continentales. Cette étude est un bon exemple d'un contrôle climatique sur l'érosion chimique des continents et sur la composition des produits d'érosion pendant les périodes glaciaires-interglaciaires. Cette relation climat-érosion a été largement étudiée à travers les temps géologiques et les paléoenvironnements (*Burton et Vance, 2000 ; Ravizza et al., 2001 ; Cohen et al., 2004 ; Finlay et al., 2010 ; Theiling et al., 2012 ; Zhao et Zheng, 2015*).

De plus, le temps de résidence d'Os dans les océans, estimé à partir de bilans de masse d'Os dans les océans, est assez long pour constituer un signal global, même sur des périodes courtes (200 ka) (*Burton et al., 2010 ; Dalai et Ravizza, 2006 ; Dalai et al., 2005 ; Oxburgh, 1998 ; Oxburgh et al., 2007 ; Williams et Turekian, 2004*). Au vu des variations interglaciaires-glaciaires enregistrées donneraient un temps de résidence moyen inférieur à 10 ka (*Oxburgh et al., 2007*), largement inférieur aux précédentes estimations (35-50 ka ; i.e. *Levasseur et al., 1998*).

IV. Le transfert de carbone organique particulaire de la chaîne himalayenne

(Article associé à cette thématique : *Aucour et al., 2006*)

Hypothèse testée : les isotopes du carbone permettent de tracer la source principale du carbone organique particulaire transféré dans les grands bassins versants en lien avec les variations climatiques et hydrologiques.

Les grands systèmes érosifs, comme la chaîne himalayenne, engendrent de grands volumes et flux de produits d'érosion particulaire et dissous. Le Gange et le Brahmapoutre sont les deux principaux fleuves en terme de transport sédimentaire ($1-2 \times 10^9$ t ; *Galy et al., 2008*), incluant des phases minérales et organiques. De plus, les rivières himalayennes drainant des bassins versants avec une forte pente et des forts taux d'érosion des sols ont des forts flux de carbone organique particulaire (*France-Lanord et Derry, 1997 ; Aucour et al., 2006*). Plus particulièrement, la phase organique représente un gros potentiel de stockage de carbone par enfouissement dans le Cône du Bengale. Actuellement, $3.1 \pm 0.3 \times 10^{11}$ mol C/an, soit 15% du flux global de C aux océans sont transportées par le système Gange-Brahmapoutre (*Galy et al., 2008*). Pendant le Néogène, près de 1.1×10^{12} mol C/an ont été enfouies dans le Cône du Bengale (*France-Lanord et Derry, 1994*), ce qui représente près de 10% du flux d'enfouissement du carbone organique des marges continentales (*Keil et al., 1997*), et ce qui en fait un facteur de contrôle majeur de l'équilibre du CO₂ entre l'océan et l'atmosphère.

Actuellement, le bassin du Gange-Brahmapoutre est un bassin densément peuplé, impliquant un fort contrôle de la végétation par les activités anthropiques (i.e. agriculture, déforestation). Dans la plaine d'inondation, la végétation est composée de mélanges de prairies tropicales et de cultures variées. En effet, les principales cultures sont le riz, le millet, le maïs et la canne à sucre. Les plantes en C4 peuvent atteindre 80% dans certains états indiens (*Aucour et al., 2006*). Cette variabilité spatiale de végétation impose donc la composition isotopique du carbone transporté dans les sédiments de rivières.

L'étude de l'évolution de la composition isotopique du carbone organique particulaire ($\delta^{13}\text{C}$) dans les sédiments est souvent utilisée pour déterminer l'origine des sources de carbone organique dans un bassin versant (*Hedges et al., 1986 ; Bird et al., 1992 ; 1998 ; Wang et al., 2004 ; Bird et al., 2008*), et elle est ici appliquée aux sédiments du Gange-Brahmapoutre (*Aucour et al., 2006*). Dans une rivière, les sources possibles de carbone organique peuvent être (i) allochtones, liées à la dynamique hydrologique du bassin versant, à la végétation actuelle et au carbone des sols et roches, et (ii) autochtones, avec la croissance phytoplanctonique par exemple.

Cette étude s'est focalisée sur la composition des roches, sols, berges et matières en suspension du bassin versant de la Narayani (Népal) et dans la plaine Indo-Gangétique au Bangladesh (Figure 14). Globalement, les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique des berges et sédiments sont comparables à celles des roches de la chaîne himalayenne (-24.2‰). Au Bangladesh, les berges et les sédiments de rivières montrent des valeurs plus enrichies en ¹³C ($\delta^{13}\text{C} = -22.5\text{‰}$) que dans la chaîne. Ainsi, il a pu être montré qu'environ 15% du carbone organique était exporté à la sortie de la chaîne himalayenne par le Gange et le Brahmapoutre étaient issus de plantes en C4 (enrichies en ¹³C), et augmentait à 25% dans la Plaine Indo-Gangétique. La contribution de carbone organique autochtone phytoplanctonique (avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} = -32.1\text{‰}$) a été mise en évidence dans les sédiments dans des périodes de basses eaux (*Aucour et al., 2006*), et confirmée par des analyses d'eau dans des

publications plus récentes (Galy et al., 2008). Cette étude a donc pu montrer la dominance des plantes en C3 dans ce bassin versant tropical actuel. Comme de nombreux versants, la composition des sédiments est dépendante des saisons et des événements pluvieux (moussons, crues,...). Ainsi les prélèvements durant les périodes de mousson permettent de définir la composition moyenne des sédiments transportés au sein du bassin versant, puisqu'environ 95% des sédiments sont transportés durant cette saison (Islam et Jaman, 2006).

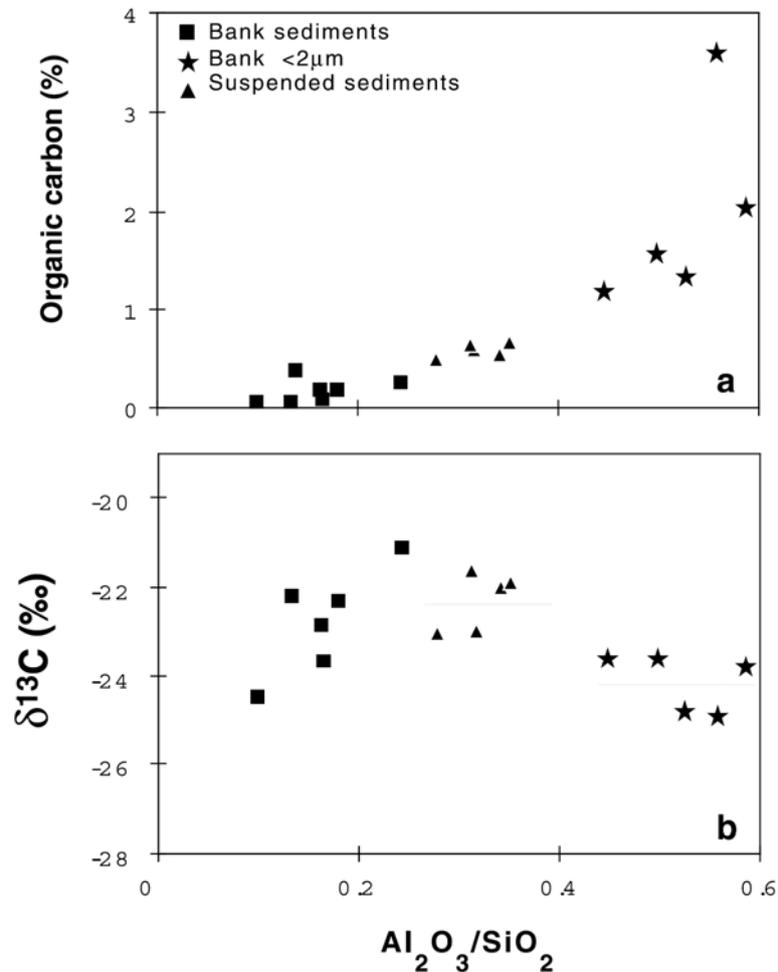


Figure 14: Concentration(a) et composition isotopique (b) en carbone organique en fonction du rapport Al₂O₃/SiO₂ dans des sédiments de rivières collectés dans la Plaine du Bangladesh (Aucour et al., 2006)

Les grands faits :

- ⇒ L'Os et le Re sont fortement liés à la matière organique
- ⇒ L'érosion de schistes noirs précambriens-cambriens du Moyen Pays Himalayen est une cause possible de l'augmentation rapide du rapport ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os de l'eau de mer depuis les derniers 15 Ma (Singh et al., 1999 ; Pierson-Wickmann et al., 2000 ; Dalai et al., 2002).
- ⇒ Une faible contribution (en volume) des schistes noirs contrôle la quantité de Re et d'Os radiogénique (et donc le rapport ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os) des fleuves allant aux océans.
- ⇒ Le Re et l'Os sont fortement mobilisés pendant la pédogenèse et l'altération par oxydation de schistes noirs (Pierson-Wickmann et al., 2002 ; Jaffe et al., 2002 ; Peucker-Ehrenbrink et al., 2002).

⇒ Le temps de résidence de l'Os dans l'océan pourrait être largement inférieur aux estimations de 35-50 ka (Levasseur et al., 1998 ; Sharma et Wasserburg, 1997). Selon de nouvelles estimations, au vu des variations interglaciaires-glaciaires enregistrées donneraient un temps de résidence moyen inférieur à 10 ka (Oxburgh et al., 2007).

I. Bassins versants et activités anthropiques

A. Contexte général

Une question récurrente au sujet de l'érosion est : **où se passe l'érosion chimique au sein d'un bassin versant et dans la zone critique ?** La réponse peut paraître claire pour certains, un peu moins pour les autres. Nous pourrions répondre tout simplement **partout**. A l'échelle du bassin versant, ces taux d'érosion peuvent être calculés à partir de flux de matières en suspension et de solutés. A l'échelle du profil de sol, l'évolution minéralogique des horizons de sols peuvent être comparés aux minéraux des roches mères... Tout dépend à quelle échelle de temps et d'espace ce phénomène est observé. L'érosion chimique et les taux d'érosion chimique au sein d'un bassin versant sont dépendants de (i) la nature des roches et des sols, et donc de leur composition minéralogique, (ii) l'âge des roches et des sols, (iii) de leur surface réactive, (iv) des solutions en contact direct avec les roches (température, composition, flux). Dans les anthroposystèmes, les apports anthropiques peuvent en partie perturber les mécanismes en les annihilant, mais majoritairement en les exacerbant. De plus, une évolution tridimensionnelle (latérale et en profondeur) des paramètres des matériaux doit être pris en compte. Une approche classique de l'érosion chimique est de regarder la chimie des solutions issues de l'érosion : solutions de sol et eaux de rivières.

En passant d'un grand bassin versant de taille quasi-continentale à des bassins versants de (très) petite taille, les problématiques abordées restent relativement proches (érosion, transfert, sources,...) cependant le changement d'échelle à la fois spatiale, mais aussi temporelle nous engage plus sur la reconnaissance de processus et de mécanismes.

Les études de la chimie des eaux de surface, des solutions de sol, des cours d'eau (majeurs ou mineurs), dans les petits bassins versants sont largement utilisées pour diverses problématiques environnementales (*Moldan et Černý, 1994*). La nature et la distribution des sols sont deux facteurs importants dans la réponse hydrochimique des bassins versants. Par exemple, le rôle majeur des sols dans la neutralisation des pluies acides est mis en évidence par le pouvoir tampon des acides organiques faibles du sol ou par l'hydrolyse des minéraux. D'autre part, l'épuration du milieu en nitrates est réalisée dans les sols hydromorphes via les processus de dénitrification ; le phosphore et les métaux lourds s'accumulent dans le sol ou sont à nouveau mobilisés lors de la réduction des oxyhydroxydes de fer... Ces quelques exemples pré-cités montrent les interactions majeures et rapides existant entre les phases minérales et organiques du sol, les solutions migrant dans les sols et la biomasse des sols dans la transformation, le transfert et le transport de matières particulaires et dissoutes.

Dans les anthroposystèmes, le transfert des éléments et les taux d'érosion peuvent être fortement modifiés par la pression anthropique. Un des effets visibles est l'augmentation du transport d'ions majeurs dans les cours d'eau due à la contribution combinée d'érosion et les sels anthropiques (e.g. *Walsh et al., 2005 ; Kaushal et al., 2014*). De nombreuses études suggèrent que le carbone inorganique dissous (CID) et les cations basiques peuvent présenter de fortes concentrations dans les cours d'eau drainant des bassins versants anthropiques comparés à des bassins versants plus « naturels », tels que les bassins versants forestiers (e.g. *Daniel et al., 2002 ; Baker et al., 2008 ; Aquilina et al., 2012 ; Kaushal et al., 2013*). De plus, cette alcalinité et ces cations basiques voient leur concentration augmenter significativement depuis plusieurs décennies, dans tout type de bassins versants, même les bassins versants ne comportant aucune lithologie carbonatée (e.g. *Raymond et al., 2008 ; Kaushal et al., 2013, 2017*) (*Figure 15*). Une des causes de cette augmentation de concentrations

de cations et de l'alcalinité est l'expansion des activités anthropiques favorisant la libération des gaz anthropiques dans l'atmosphère (NO_2 , SO_2 ,...) et la formation de pluies acides, facilitant ainsi de manière indirecte, la dissolution et l'hydrolyse de roches et minéraux et le transport de cations en solution.

Dans les environnements urbains, péri-urbains et agricoles, l'érosion de roches et des sols peut être accentuée par le fait d'enlever, de remanier les couches supérieures des sols, et ainsi mettre au contact des conditions environnementales de surface des roches saines peu altérées et des sols profonds, accentuant ainsi le relargage de cations en solution (Siver *et al.*, 1996). Dans les milieux peu perturbés, le CID est généré par l'érosion chimique et l'oxydation de la matière organique (Berner *et al.*, 1983 ; Hope *et al.*, 1994). Une partie de ce CID peut être dégazée vers l'atmosphère, et la majeure partie peut être stockée sous forme dissoute dans les eaux marines et continentales (Cole *et al.*, 2007). Les conséquences directes d'une libération importante de cations, de silice, de CID est l'eutrophisation progressive de certains écosystèmes aquatiques (e.g. Tobias *et Boehlke*, 2011), car ces éléments peuvent être rapidement assimilés par les algues, dans les écosystèmes aquatiques riches en nutriments.

Le calcium et le magnésium influencent la dureté de l'eau, la toxicité des métaux, le pH de l'eau et la biomasse aquatique (Boyd *et al.*, 2016). L'augmentation de la concentration en CID et en cations basiques permet de contrecarrer l'acidification des eaux (Johnson *et al.*, 1994 ; Kaushal *et al.*, 2013). Comprendre la dynamique d'ions majeurs comme le calcium ou le magnésium, ainsi que l'alcalinité des eaux, permet d'appréhender le rôle dominant de l'érosion chimique naturelle et/ou celle influencée par les activités humaines.

C'est pourquoi, il est essentiel de comprendre les changements de concentrations et des sources des éléments majeurs dans les bassins versants, selon l'occupation des sols, selon une variabilité spatiale, mais aussi temporelle.

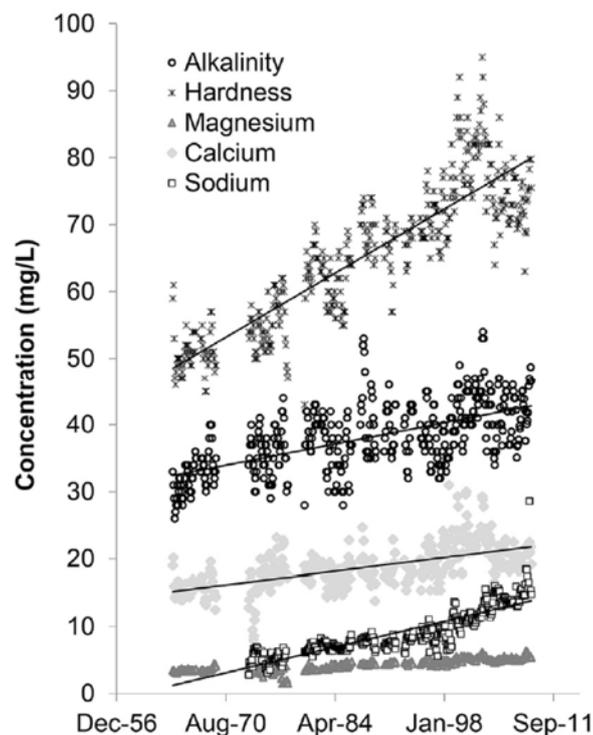


Figure 15: Tendances long-terme de la chimie d'eau de boisson dans la ville de Baltimore, Maryland, USA (Kaushal *et al.*, 2017)

Pour faire face à la demande croissante de denrées alimentaires, la production agricole a fortement augmenté durant ces dernières décennies (Tilman *et al.*, 2001). Les sols, et leur activité, sont fortement sollicités pour maintenir, voire augmenter la production de nourriture. La conservation de sols productifs, et la prévention de la dégradation des sols restent aujourd'hui une priorité pour les années à venir. L'impact négatif de l'agriculture sur la qualité des sols a été largement étudié. L'avènement des fertilisants chimiques depuis le début du 20^{ème} siècle a accéléré la dégradation de la fertilité des sols, notamment avec l'utilisation massive d'azote inorganique qui accélère les taux de décomposition de la matière organique (Vitousek *et al.*, 1997 ; Fenn *et al.*, 1998 ; Khan *et al.*, 2007 ; Alvarez-Cobelas *et al.*, 2008). De plus, l'utilisation de fertilisants azotés à base de NH_4^+ génère l'acidification progressive des sols, affectant ainsi la biomasse des sols, et la disponibilité des nutriments aux plantes (Parikh *et James*, 2012). L'acidification progressive des sols agricoles augmente les flux sortants de nutriments, libérant des cations majeurs du sol par des processus d'échanges ioniques et érosion chimique des sols et des roches (Pierson-Wickmann *et al.*, 2009a).

Et la matière organique ?

En parallèle aux évolutions temporelles (et spatiales) de la concentration en cations et alcalinité, le carbone organique dissous (COD) représente aussi une composante à part entière du cycle du carbone global (Ludwig *et al.*, 1996), ainsi qu'un composant important des écosystèmes aquatiques. A ce titre, il peut donc être témoin de perturbations des écosystèmes continentaux et marins (Bellamy *et al.*, 2005; Dawson *et Smith*, 2007), pouvant ainsi contribuer à réguler la concentration en CO_2 dans l'atmosphère (Cole *et al.*, 2007; Battin *et al.*, 2009 ; Aufdenkampe *et al.*, 2011) en fonction de différents forçages climatiques et/ou anthropiques.

A l'échelle globale, de nombreux cours d'eau ont montré une teneur en COD croissante au cours des 30 dernières années (Skjelkvale *et al.*, 2001; Driscoll *et al.*, 2003; Worrall *et al.*, 2003, 2004; Evans *et al.*, 2005; Jardé *et al.*, 2007; Monteith *et al.*, 2007).

Pour aborder l'influence et l'impact d'activités anthropiques sur la dynamique des éléments chimiques dans les cours d'eau, plusieurs questions doivent être posées.

- (i) Quels sont les effets de l'occupation des sols sur les produits d'érosion transportés dans les cours d'eau ?
- (ii) Ces effets évoluent-ils (1) en fonction d'un gradient amont-aval, (2) en fonction d'un gradient terre-mer, (3) entre un bassin versant de tête de petite taille et un bassin versant d'ordre supérieur ?

De ces premières questions découlent d'autres questions de recherches, telles que :

- (i) Y-a-t'il une compétition entre les processus chimiques influençant l'érosion chimique des sols, des roches et des eaux ?
- (ii) Le couplage des cycles biogéochimiques (C, N, P, S, Fe, ...) est-il le même dans les bassins versants naturels et anthropiques ?
- (iii) Les activités anthropiques ont-elles toujours un effet significatif sur la dynamique des éléments : l'emporte-t-elle toujours sur le système naturel ?
- (iv) Est-ce que les sources d'éléments activées dans les processus naturels sont les mêmes que celles activées par des processus « anthropisés » ?
- (v) Comment les processus de transport d'éléments sont-ils modifiés et varient-ils dans les bassins versants naturels et anthropiques ?

B. Le suivi court-terme de la qualité des eaux et de l'hydrologie dans les bassins versants

Dans un contexte de changement global, l'impact des activités anthropiques sur la qualité de l'eau est une problématique de premier ordre. Les pressions anthropiques et environnementales/climatiques sont extrêmement variables spatialement et temporellement. Le suivi haute-fréquence de la chimie des eaux est un prérequis pour aborder l'influence et l'impact des pressions anthropiques sur la qualité des eaux, en tenant compte (i) de la variabilité temporelle et spatiale des activités humaines, et des conditions climatiques et (ii) en tenant compte que la chimie des eaux intègre des variabilités à court-terme et à long-terme.

Dans le cadre de l'ORE Agrhys (Observatoire de Recherche en Environnement : Temps de réponse dans les Agrohydro systèmes), 2 sites hydrologiques distincts sont étudiés : le site de Kerbernez-Kerrien et Kervidy-Naizin (Figure 16). Ils ont été le théâtre de différentes approches hydrologiques et géochimiques dans le but de déterminer les temps de réponses des flux d'eau et d'éléments chimiques (C, N, P,...) aux forçages agronomiques (engrais chimiques, lisiers,...) et aux forçages climatiques, au sein de bassins versants agricoles intensifs.

Dans le cadre de l'ORE Agrhys, un suivi hydrologique et géochimique (anions, cations, ou COD) à l'exutoire et de solutions de sol permet d'appréhender les variabilités de la qualité des eaux à haute fréquence en relation avec les conditions hydrologiques contemporaines. De plus, les relevés des intrants et sortants agricoles recueillis au fil des années permet une meilleure estimation des flux naturels et anthropiques de certains éléments contaminant les nappes et les cours d'eau, i.e. NO_3 .

Pour l'étude de la matière organique dissoute, le choix du bassin versant de Kervidy-Naizin (Morbihan) comme site d'étude est justifié par le fait que la dynamique du COD dans les sols et à l'exutoire de ce bassin versant a déjà fait l'objet de plusieurs études dont les deux principaux résultats ont été de démontrer i) le caractère « source » des zones humides de fond de vallée pour le COD transitant à l'exutoire du bassin-versant (*Morel et al., 2009 ; Lambert et al., 2011*) avec une contribution des horizons de surface en crue et des horizons profonds hors crue et ii) l'existence d'une corrélation positive entre la température du sol et la teneur en COD des eaux des sols de la zone humide du Mercy suggérant l'existence possible d'un effet température « avéré » sur la production et le transfert du COD par cette zone humide (*Morel et al., 2009*). Ce site dispose par ailleurs de plus de 15 années de chroniques haute-fréquence (1 mesure par jour) de la teneur en COD à l'exutoire permettant de caler et de valider les modèles de transfert sol-eau du COD. C'est de ce point de vue un site unique en France.

Ainsi en observant différents paramètres hydrologiques, géochimiques et chimiques le long de transect (haut de versant – bas de versant – cours d'eau) à des fréquences variables, les principales masses d'eau ou réservoirs actifs peuvent être mis en évidence (Figure 17) : (i) le cours d'eau lui-même, (ii) le versant, (iii) la zone humide et (iv) les eaux souterraines profondes.

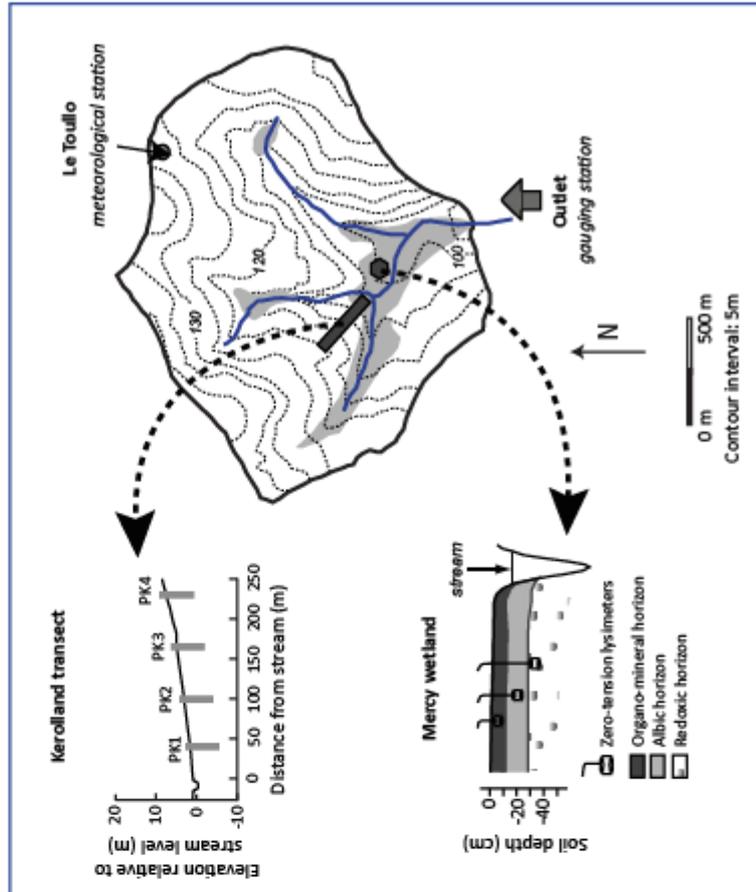
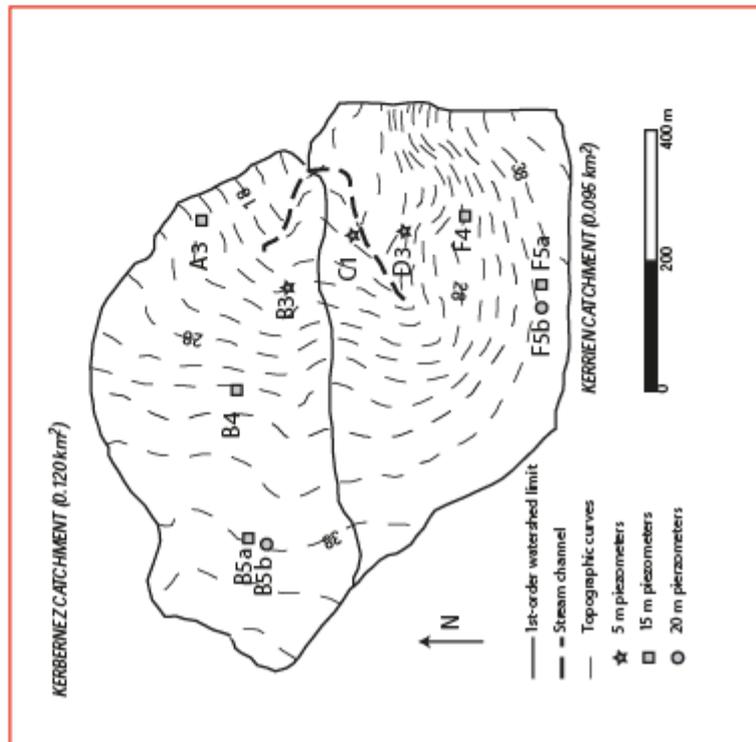
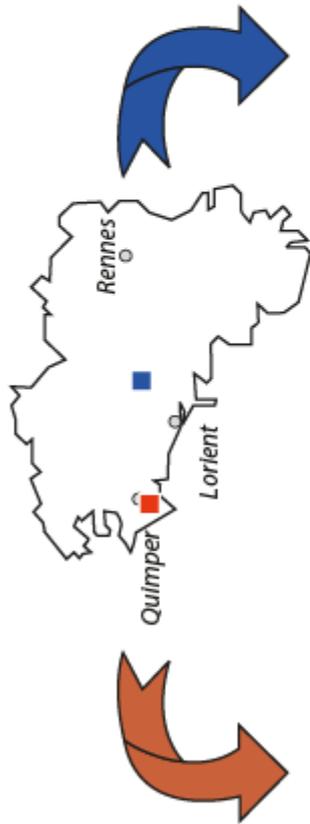


Figure 16: Localisation des sites de Kerbernez-Kerrien et Kervidy-Naizin de l'ORE Agrhys.

Ces réservoirs ont pu être mis en évidence en observant la variabilité de paramètres chimiques (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , COD,...) et physiques (hauteur du toit de la nappe) au cours d'un événement orageux (Morel et al., 2009 ; Lambert et al., 2011 ; Jeanneau et al., 2015), d'une année hydrologique avec des variations saisonnières (e.g. Lambert et al., 2013) et de la variabilité pluriannuelle (e.g. Aubert et al., 2013 ; 2015 ; Humbert et al., 2016). Les différents réservoirs pré-cités sont donc connectés entre eux et/ou au cours d'eau au gré des connections entre eux aux cours des différentes périodes hydrologiques identifiées.

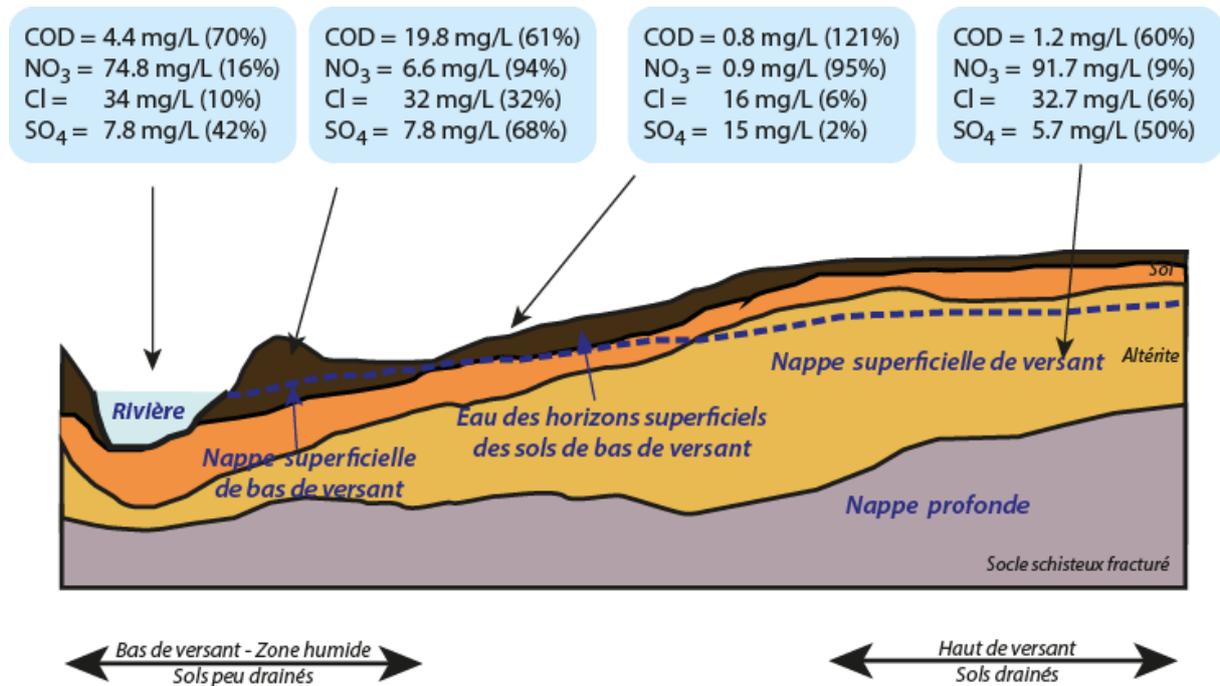


Figure 17: Profil schématique du versant de Kervidy-Naizin mettant en évidence les 4 grandes composantes (masses d'eau) participant au bilan géochimique du COD, NO_3 , Cl , SO_4 ... (nom en bleu). Les concentrations moyennes annuelles, et leur coefficient de variation, sont issues d'Aubert et al. (2013). Figure fortement inspirée d'Aubert (2013).

En quelques mots, les nitrates et chlorures sont fortement concentrés dans les eaux souterraines de surface du versant et dans le cours d'eau, hérités de l'application de fertilisants chimiques et organiques. Les sulfates et le COD sont quant à eux fortement concentrés dans le bas du versant et dans la zone humide, en contact direct avec le cours d'eau. Les paramètres hydrologiques et hydroclimatiques contrôlent la dynamique temporelle et la répartition spatiale de ces éléments, avec un fort contrôle de la température et de l'évapo-transpiration pendant les phases tardi-estivales.

II. L'altération chimique de bassins versants anthropisés agricoles

Hypothèse de travail utilisée pour cette partie : les activités agricoles, avec l'apport de fertilisants chimiques et organiques, peuvent entraîner une augmentation de l'altération chimique des roches et des sols, générant un flux de cations en solution (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Si^{4+}) plus important au cours du temps.

L'altération chimique est un processus fondamental pour réguler les flux de matières entre l'atmosphère, les continents et les océans, ainsi que le climat. Sous des conditions naturelles, cette érosion chimique est directement liée à l'acide carbonique formé à partir du CO₂ atmosphérique ou de la respiration du sol. Sous pression anthropique, d'autres acides forts, tels que l'acide nitrique ou l'acide sulfurique, peuvent être produits à partir de sources anthropiques, et ainsi influencer les taux d'érosion et la consommation de CO₂. Si leur effet peut être invisible, voire absent à l'échelle de grand bassin versant, il reste prédominant dans les petits bassins versants fortement anthropisés. Cette acidification induite par l'utilisation de composés acides produits par les activités industrielles a été largement étudiée dans des bassins versants silicatés naturels et forestiers (*Armbruster et al., 2003; Fernandez, 1985; Fernandez et al., 2003; Likens et al., 1998; Stoddard et al., 1999*).

L'intensification des activités agricoles dans les pays industrialisés depuis l'après-guerre résulte en l'utilisation massive de fertilisants chimiques et organiques (*Vitousek et al., 1997; Fenn et al., 1998; Khan et al., 2007; Alvarez-Cobelas et al., 2008*). L'utilisation croissante de fertilisants azotés a généré un fort export d'azote sous forme de NO₃⁻ et NH₄⁺ dans les eaux de surface, sols et solutions de sols (*Agren et Bosatta, 1988*). Les rétroactions ainsi créées impliquent une augmentation des concentrations en CO₂, NO₂ et NH₃ dans l'atmosphère, une plus forte séquestration de C dans les plantes, un stockage de C plus important dans les sols (*Lal, 2003; Van Oost et al., 2007*). Les effets de l'agriculture intensive sur l'acidification des sols ont été mis en évidence dans des bassins versants carbonatés avec une dissolution accrue de roches (*Meybeck, 2002; Perrin et al., 2008*). Ces effets sont visibles sur des bassins versants de petite taille (*Perrin et al., 2008*), mais aussi de (très) grande taille (*Raymond et Cole, 2003; Oh et Raymond, 2006; Etchanchu et Probst, 1988*).

Les conséquences d'une surutilisation de fertilisants azotés peuvent être multiples. Tout d'abord la mobilité et mobilisation des métaux peut être modifiée, ainsi que l'utilisation de l'azote par la biomasse (*Goulding et Blake, 1998*), ce qui est visible essentiellement dans les bassins versants agricoles (*Ganev, 1992; Graham et al., 2002*).

L'acidification des sols induite par l'application de fertilisants chimiques et organiques ne se restreint pas seulement aux horizons supérieurs du sol. Elle peut se propager dans les horizons inférieurs au gré des circulations de solutions de sol, où les minéraux sont plus instables aux conditions P-T de surface (*Goulding et Annis, 1998*). De plus, le sol n'est pas la seule source de cations dans les solutions de sol et eaux de surface. Il faut aussi tenir compte de l'altération chimique des roches de subsurface, généralement moins intense qu'en surface, peut aussi fortement contribuer aux flux de cations vers les eaux souterraines et de surface.

Une première conséquence de l'acidification des sols est l'appauvrissement et le lessivage progressifs de cations majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) des sols, augmentant ainsi les flux et les concentrations dans les solutions de sols (*Driscoll et al., 2001; Johnson et al., 1991*). Cette augmentation de cations en solution est liée aux échanges ioniques dans les sols et à la libération des cations en solution, résultant en une augmentation de la concentration en H⁺ dans le complexe d'échange (*Barak et al., 1997; Graham et al., 2002; Sverdrup et al., 1994*).

Dans les bassins versants silicatés, les minéraux majeurs représentent les principales sources de cations, comme par exemple les plagioclases, le feldspath potassique, la biotite ou la muscovite (*Goulding et Annis, 1998; Lasaga et al., 1994; Probst et al., 2000; Sverdrup et Warfvinge, 1995*). D'autres phases minérales plus rares, telles que la calcite ou l'apatite, sont des sources potentielles de calcium dans les eaux souterraines et eaux de surface (*Aubert et al., 2002; Blum et al., 2002; Clow et al., 1997; Fernandez et al., 2003; Oliva et al., 2004; Sverdrup et Warfvinge, 1995; White et al., 1999*).

L'acidification induite par l'application de fertilisants chimiques et organiques et la libération de cations dans les eaux souterraines et de surface a été mise en évidence par l'utilisation de signatures isotopiques ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et des relations entre éléments chimiques dans les différents compartiments du sol et sous-sol (eau, solutions de sol, sols, fertilisants et roches) (Böhlke et Horan, 2000 ; Nakano et al., 2005 ; Vitoria et al., 2004 ; Widory et al., 2004).

L'utilisation de traceurs géochimiques, tels que $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, dans les eaux, les sols, les roches et la biomasse, repose sur les propriétés chimiques du Sr lui-même. Il permet de déterminer les sources potentielles de calcium dans les eaux souterraines et de surface dans les environnements altérés, et de déterminer des mélanges entre des apports atmosphériques, des sources minérales altérées, des apports anthropiques (fertilisants) (Åberg et Jacks, 1987 ; Clow et al., 1997 ; Dupré et al., 1996 ; Gaillardet et al., 2003 ; Miller et al., 1993). Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permet aussi d'étudier les interactions potentielles entre les eaux et les roches pendant les processus d'altération chimique et érosion (e.g. Bullen et al., 1996; Collerson et al., 1988; Franklyn et al., 1991; Johnson et DePaolo, 1997; Katz et Bullen, 1996; Neumann et Dreiss, 1995). C'est pourquoi le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est un outil permettant de distinguer les sources minérales des sources anthropiques dans les bassins versants agricoles.

III. La Bretagne : un bon exemple de bassin versant anthropisé

La Bretagne est recouverte à 70% de roches cristallines. Une des ressources en eau stratégique réside dans les aquifères de socle et les eaux de surface. Parmi les eaux distribuées dans le réseau des eaux potables, seules 20% sont des eaux réellement souterraines (Panaget, 2004). Les autres eaux ainsi utilisées dans l'adduction en eau potable proviennent de captages situés dans la partie superficielle des réseaux souterrains (altérites).

D'après les données de prélèvements d'eau effectués en Bretagne (<http://www.bretagne-environnement.org/Media/Donnees/Donnees/Les-prelevements-d-eau-par-ressource-en-Bretagne>), globalement en 2014, près d'un quart des eaux prélevées provenaient des eaux souterraines (23%) et des retenues (31%), et près de la moitié (43%) des eaux prélevées sont directement prélevées dans les cours d'eau naturels et canaux. Le reste provient de sources (3%).

Globalement, la forte pression anthropique d'origine agricole sur les eaux de bassins versants, entre autres bretons, est directement visible au travers d'une forte évolution de la concentration en nitrate des eaux de surface et des eaux souterraines, comme cela a été largement documenté. En parallèle au lessivage des nitrates des sols vers les eaux, la réponse des concentrations en cations dans les eaux de surface en réponse à l'agriculture intensive (apport de fertilisants chimiques et organiques, chaulage...) ont quant à elles été peu étudiées (Oh et Raymond, 2006 ; West et McBride, 2005).

De plus, lorsque les solutions de sols, potentiellement utilisées par les plantes, sont étudiées, il faut prendre en compte les origines possibles des différents éléments en solutions : (i) les précipitations atmosphériques, pouvant avoir une signature dérivée des océans, (ii) la dissolution et hydrolyse de phases minérales (Poszwa et al., 2002 ; Pierson-Wickmann et al., 2009b). Ces origines ou sources sont quant à elles caractérisées chimiquement et nous permettent alors de spécifier les contributions relatives des sources potentielles d'une solution de sol ou eaux souterraines. C'est le principe même des mélanges de sources utilisé en géochimie des eaux.

Plus spécifiquement en Bretagne, les compositions chimiques des eaux souterraines sont fortement influencées par les changements anthropiques, tant au niveau de l'occupation des sols, que l'intensité des activités elles-mêmes. Ainsi l'application de fertilisants riches en NH_4^+ et NO_3^- génère une nitrification des eaux augmentant ainsi les concentrations en nitrites et de l'acidité des eaux souterraines (Eckhardt et Stackelberg, 1995 ; Hamilton et Helsel, 1995).

La nitrification de l'ammonium :



L'augmentation conjointe de l'altération chimique des minéraux par nitrification augmente les concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} des eaux souterraines (Semhi et al., 2000 ; Aquilina et al., 2012). Cette acidité peut aussi augmenter la rétention du phosphore dans des minéraux secondaires par dissolution de phases solides enrichies en aluminium, et la précipitation de phases enrichies en phosphore (Zanini et al., 1998), comme les oxydes de fer.

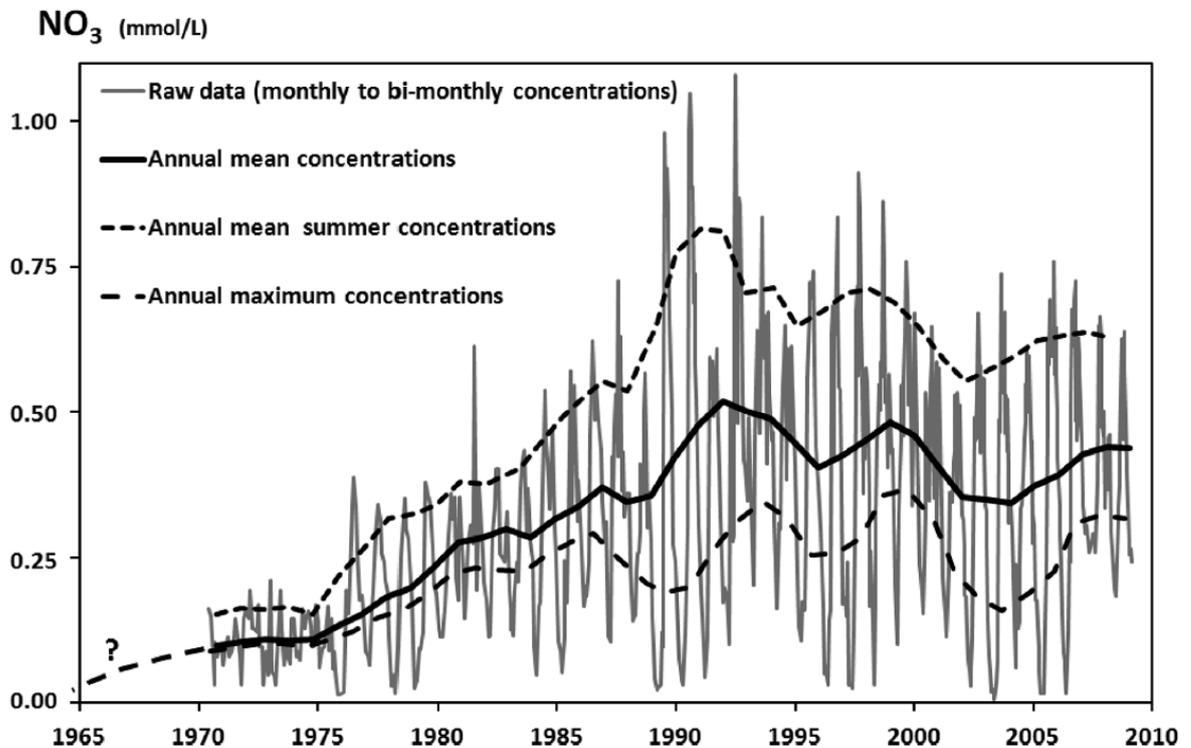


Figure 18: Evolution temporelle de la concentration en nitrates de la Vilaine (Moyenne mobile sur 3 ans) (Figure de Aquilina et al., 2012)

A. Impact des pratiques agricoles sur l'acidification des sols et sur la qualité des eaux

Cette étude a pu s'effectuer à partir de projets sur la dynamique des solutés dans les eaux souterraines au sein de bassin versant et du traçage des temps de transferts aux travers des collaborations initiées par Luc Aquilina avec les collègues de l'INRA SAS de Rennes – Philippe Mérot, Chantal Gascuel ou Jérôme Molénat.

(Articles associés à cette thématique : Pierson-Wickmann et al., 2009a, 2009b ; Pierson-Wickmann et al., 2011 ; Aquilina et al., 2012)

Hypothèse testée : Sur des échelles de temps court-terme les influences anthropiques sont dominantes sur des flux géochimiques, comme par exemple l'acidification des sols dans les bassins versants agricoles. L'application de fertilisants organiques et inorganiques a une influence sur la qualité des eaux.

L'érosion chimique des silicates est un mécanisme naturel de neutralisation des protons (de l'acidité) et de production de cations solubles (Ca, Mg, Na et dans une moindre mesure K), ainsi que de Al et Si (Drever, 1988 ; Likens et al., 1977). Les taux d'érosion chimique dans les petits bassins sont généralement appréhendés sous forme de bilan de masse « entrées-sorties » (i.e. Bricker et al., 1994 ; Garrels et Mackenzie, 1967 ; Katz et al., 1985 ; Paces, 1983).

Dans les anthroposystèmes, les activités humaines (i.e. combustion des énergies fossiles, productions industrielles, activités agricoles) favorisent aussi la libération des nutriments des minéraux et des sols, induisant une acidification progressive des sols (i.e. Schindler, 1988). Les changements de pratiques agricoles et l'application de fertilisants minéraux (i.e. chaulage) altèrent l'érosion chimique positivement (Paces, 1983 ; Pierson-Wickmann et al., 2009a), en favorisant l'**acidification des sols**, résultant en une augmentation des flux de cations et de CID dans les cours d'eau (Semhi et al., 2000 ; Perrin et al., 2008 ; Pierson-Wickmann et al., 2009a). Le jeu de actions et rétroactions entre les fertilisants, l'acidification des sols et l'érosion chimique des bassins versants peut avoir une incidence plus ou plus directe sur les échanges de CO₂ des sols vers l'atmosphère (Figure 19).

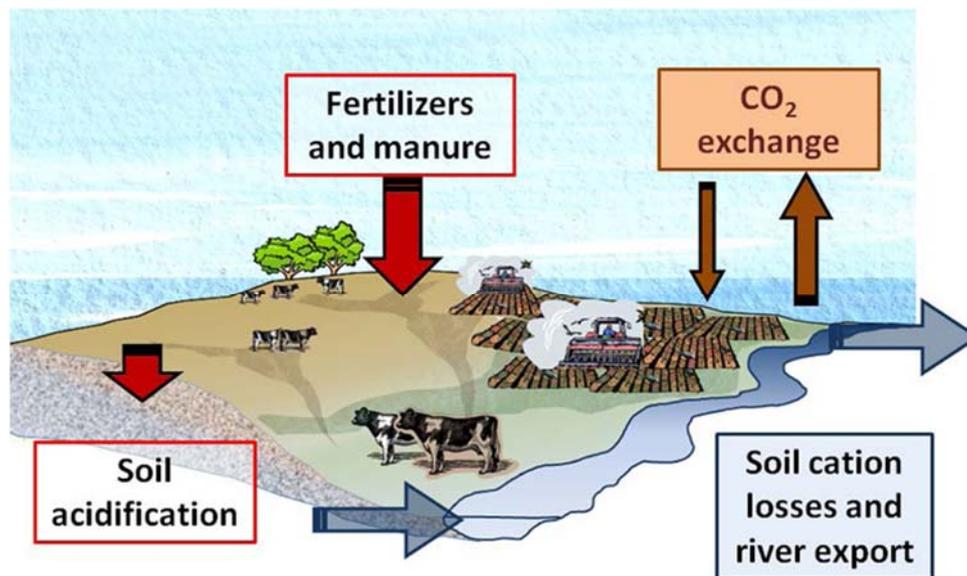


Figure 19: schéma récapitulant les relations entre les pratiques agricoles et l'acidification des sols dans un bassin versant agricole. Figure issue d'Aquilina et al. (2012).

L'intensification des pratiques agricoles depuis les 30 dernières années, avec un apport massif de produits azotés engendre donc une acidification des sols avec une libération de H⁺ en lien avec l'oxydation des produits NH₄⁺, et une forte libération en cations en solution à partir des complexes d'échanges des sols (Figure 19).

En Bretagne, la plupart des sols sont naturellement acides, avec un faible pouvoir tampon sous un climat océanique. En période hivernale, les pluies soutenues entraînent un drainage et un lessivage des sols, et engendrent de ce fait une acidification progressive des sols agricoles. Ainsi, les sols ont donc de plus en plus de mal à neutraliser les acides par épuisement progressif des systèmes tampons. D'origine naturelle, cette acidification est accrue par les activités humaines (i.e. agricoles).

Dans le cadre de l'ORE Agrhys, sur le site de Kerbernez-Kerrien (Figure 16), des données chimiques, géochimiques, sur les eaux de surface et souterraines, ainsi que sur les intrants sur plusieurs années permettent d'étudier les conséquences possibles des activités agricoles sur la qualité de l'eau d'un petit bassin versant. Une étude sur la qualité des eaux souterraines et les eaux de surface a donc pu être menée à partir de données acquises sur une dizaine d'années, en tenant compte des données sur les différents fertilisants agricoles (organiques et inorganiques) sur deux petits bassins versants sur socle granitique, dans une zone d'élevage intensif (en Bretagne).

Les sites de Kerrien et Kerbernez sont des bassins versants de petite taille partageant les mêmes caractéristiques physiques, climatiques et géologiques. L'étude de l'exportation des cations des bassins versants sur une période de 5 ans a permis de montrer le rôle prépondérant des fertilisations successives sur la qualité des sols agricoles et des eaux souterraines en tenant d'un bilan de masse basé sur la composition chimique des solutés, pour tout élément chimique i (Équation 1).

$$N(i) = F(i)_{sorties} - F(i)_{entrées} \\ = F(i)_{érosion} + F(i)_{précipitations} + F(i)_{agriculture} \pm F(i)_{biologie} + F(i)_{sol}$$

(Équation 4)

Ainsi, une forte libération de Si et de cations basiques (Ca, Mg et Na) est observée dans ces deux bassins. Comparés à des bassins versants naturels en milieu tropical ou tempéré ayant les mêmes taux de ruissellement (i.e. *Oliva et al., 2003*) ou des bassins versants anglais ayant les mêmes conditions climatiques, les flux de solutés de ces petits bassins versants bretons peuvent être 3 à 10 fois supérieurs (Figure 20 ; Figure 21). Les pratiques agricoles ont un contrôle majeur sur la libération des cations et l'appauvrissement progressif en macronutriments des sols (Figure 20 ; *Pierson-Wickmann et al., 2009a*). L'érosion chimique dans ces bassins versants contribue fortement à l'exportation de cations par lessivage des roches et des sols.

Cependant, la **stoechiométrie** des réactions d'érosion chimique des minéraux (i.e. feldspath potassique (Équation 2, (Équation 3) n'est pas respectée dans nos bassins versants bretons. Les exportations de cations sont nettement plus élevées que celle du Si, impliquant que l'érosion chimique des minéraux primaires n'est pas le seul contributeur aux flux de cations. Il faut donc aussi impliquer des flux de cations provenant des échanges ioniques avec les sols. Le lessivage de fraction lessivable du sol, ainsi qu'une érosion chimique des roches peuvent alors augmenter les flux de cations mesurés dans les cours d'eau.

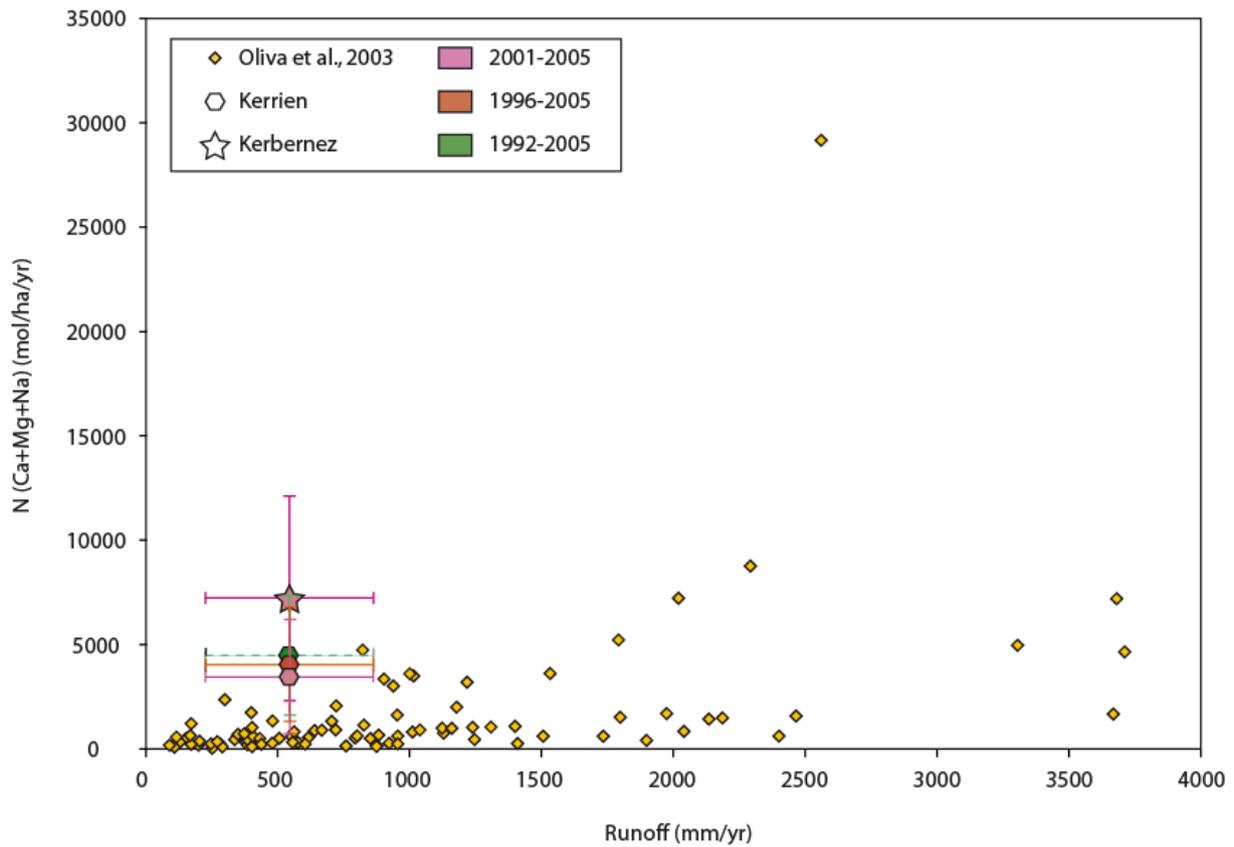


Figure 20 : Comparaison des taux d'érosion chimique ($\text{mol}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$) calculés à partir des flux de cations (Ca, Mg, Na) en fonction de la décharge spécifique pour les bassins versants de Kerrien et de Kerbernez. Pour comparaison, les bassins versants <100ha de Oliva et al. (2003) sont aussi montrés. Figure issue de Pierson-Wickmann et al. (2009a).

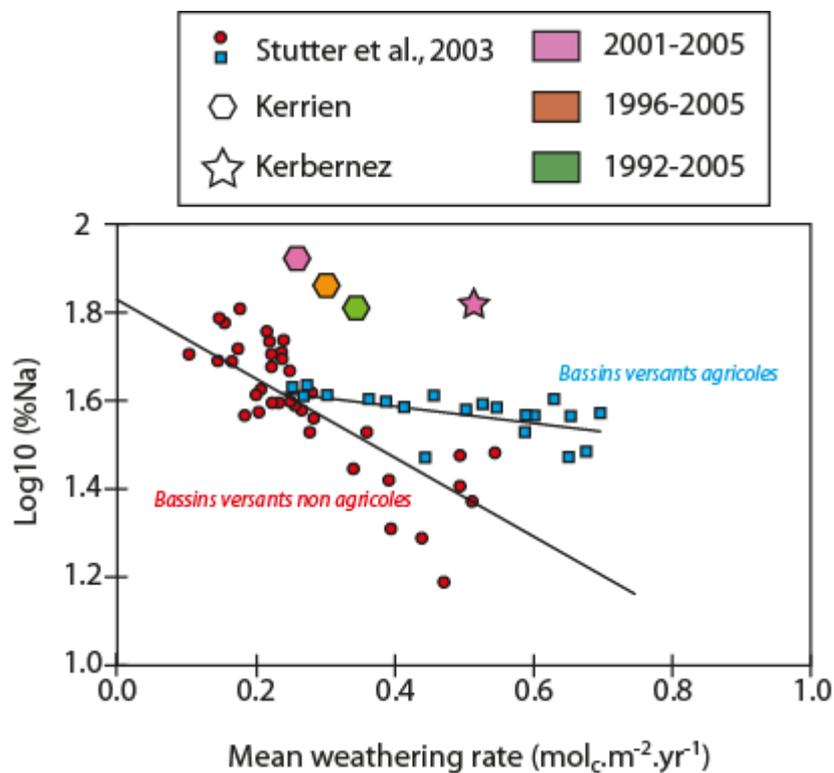


Figure 21 : Comparaison des taux d'érosion chimique des bassins versants de Kerbernez et Kerrien avec des bassins versants agricoles et non agricoles anglais (de Stutter et al., 2002). $\%Na = 100 \cdot [Na^+] / ([Na^+] + [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])$. Figure issue de Pierson-Wickmann et al. (2009a).

En élargissant l'échelle spatiale et temporelle, l'étude de l'évolution des concentrations des cations sur une période de 50 ans de différentes rivières du socle armoricain breton, incluant la Vilaine, permet d'appréhender la variabilité régionale de l'érosion des roches cristallines en lien avec les activités anthropiques agricoles (Figure 22).

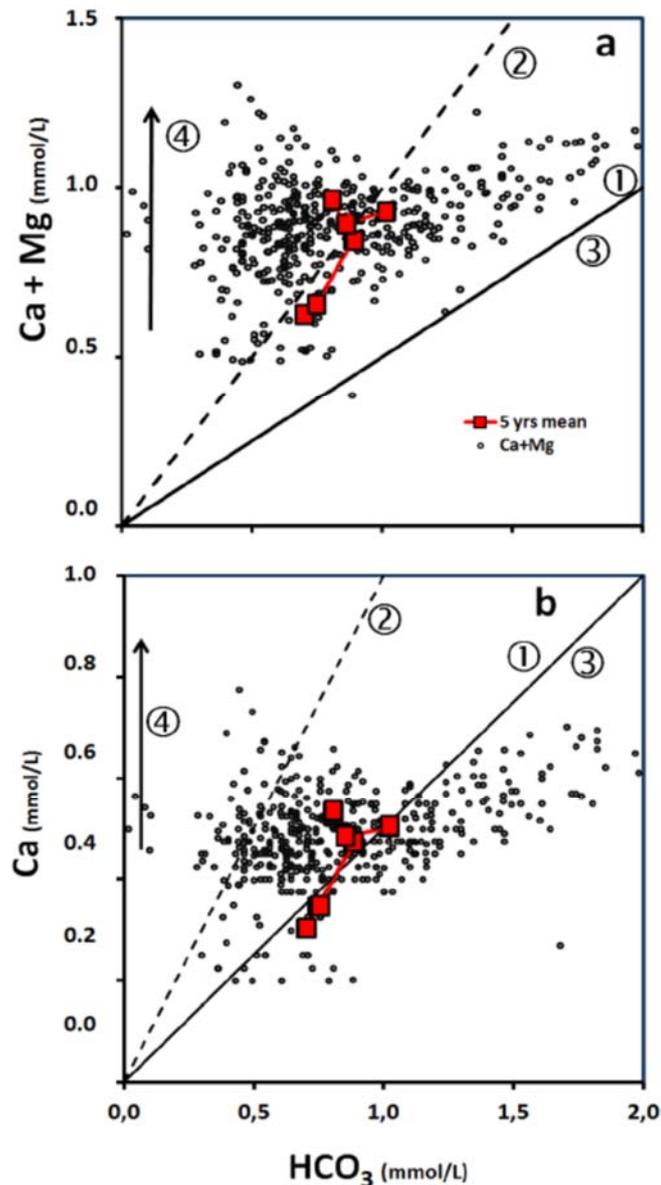


Figure 22: Concentrations $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (a) et Ca^{2+} (b) versus HCO_3^- dans la Vilaine. Les droites représentent les relations stœchiométriques de (1) la dissolution de carbonate, (2) la dissolution de carbonate résultant de la nitrification, (3) l'érosion des silicates et (4) l'érosion des silicates résultant de la nitrification. Les carrés rouges représentent des moyennes mobiles sur 5 ans des données. Figure issue d'Aquilina et al. (2012).

Globalement, les concentrations en Ca^{2+} et en Mg^{2+} mesurées dans les eaux de rivières montrent que le Ca et Mg sont essentiellement issus de l'érosion chimique de minéraux silicatés, ainsi que du lessivage de sols. La perte de cations a été estimée à environ 30% de la capacité d'échange cationique des sols, impliquant que l'acidification des sols conduit à une baisse progressive de la productivité des sols. L'acidification des sols après apports massifs de fertilisants organiques et inorganiques résulte en une augmentation du relargage de cations dans les eaux de surface corrélée à des concentrations en NO_3^- croissantes.

Ce phénomène n'est pas que local (breton), mais concerne la majeure partie des bassins versants agricoles sur socles cristallines qui peuvent représenter 20-30% des terres agricoles mondiales. L'acidification constitue donc une source de carbone supplémentaire si elle est en partie compensée par le chaulage des terres.

1. Détermination des sources minérales des sols impactés par l'acidification des sols : impact du relargage de cations dans les eaux.

Hypothèse testée : *l'acidification des sols engendre une libération accrue de cations dans les eaux : les isotopes de strontium permettent de mettre en évidence les sources minérales majeures impactées.*

L'acidification des sols agricoles résultant d'un apport massif et continu d'engrais organiques et inorganiques engendre des réactions d'échanges ionique entre les solutions et les phases minérales d'un sol permettant la libération croissante de cations majeurs (Ca, Mg, Na, K) dans les solutions de sol et les eaux de surface (*Driscoll et al., 2001; Johnson et al., 1991*). Ce phénomène n'est pas que breton, mais se mesure à l'échelle mondiale (*Ganev, 1992; Graham et al., 2002*). L'acidification des sols n'est pas seulement localisée dans les horizons supérieurs des sols, mais se propage dans les horizons minéraux les plus profonds (*Goulding et Annis, 1998*). Dans les milieux bassins versants silicatés, les principales sources minérales de cations sont les feldspaths (plagioclases et orthose), les micas (muscovite et biotite) (i.e. *Lasaga et al., 1994; Probst et al., 2000*), apatite ou calcite (i.e. *Blum et al., 2002; Oliva et al., 2004; White et al., 1999*). Tous ces minéraux sont susceptibles d'être érodés chimiquement dans les sols et dans les niveaux sous-jacents.

Dans des contextes agricoles, la contamination des eaux de surface et souterraines peut être mise en évidence par l'utilisation conjuguée de traceurs chimiques et isotopiques, en tenant de tous les composants du système (eaux, sols, roches fertilisants) (i.e. *Böhlke et Horan, 2000; Nakano et al., 2005; Widory et al., 2004*). Dans ce contexte, les isotopes sont des candidats idéaux pour tracer les sources d'éléments libérés par l'érosion chimique amplifiée par les activités agricoles. En effet, les isotopes de strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) peuvent être utilisés pour (i) déterminer les sources de Ca dans les eaux de surface et souterraines dans des environnements altérés (i.e. *Dupré et al., 1996; Åberg et Jacks, 1987; Gaillardet et al., 2003*) et (ii) pour étudier les interactions eau-roche pendant les processus d'érosion chimique (i.e. *Bullen et al., 1996; Johnson et DePaolo, 1997*). Des études précédentes ont mis en évidence des contaminations d'eaux de surface et souterraines dans des environnements agricoles en utilisant les isotopes de strontium (i.e. *Åberg et al., 1989*).

Dans le bassin versant de Kerrien-Kerbernez (ORE Agrhys), la géochimie des eaux de surface et des sols (cations et rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) permet de mettre en évidence la dominance des réactions d'hydrolyse/dissolution minérale, avec une prédominance de l'hydrolyse du plagioclase, plutôt qu'une contamination directe par les apports agricoles (lisiers) (*Figure 23*). Les 3 principales sources de Sr^{2+} dans les eaux (de sol, de rivière) sont (i) l'hydrolyse de minéraux de sol, (ii) les pluies et (iii) les apports anthropiques (fertilisants). Cette étude a pu montrer que la contribution des apports de fertilisants organiques (lisiers, fumiers) prédomine dans les horizons organiques des sols, représentant une phase labile enrichie en cations majeurs et définie par un rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ faible. De plus, il a été montré que la dissolution des plagioclases était la principale source de cations dans des lessivages de sols, dont les produits sont directement transférés dans la solution migrant dans les eaux de surface. Dans les horizons profonds des sols (i.e. saprolite), les micas (biotite et muscovite) semblent être les sources majoritaires de cations, définies par des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ élevés.

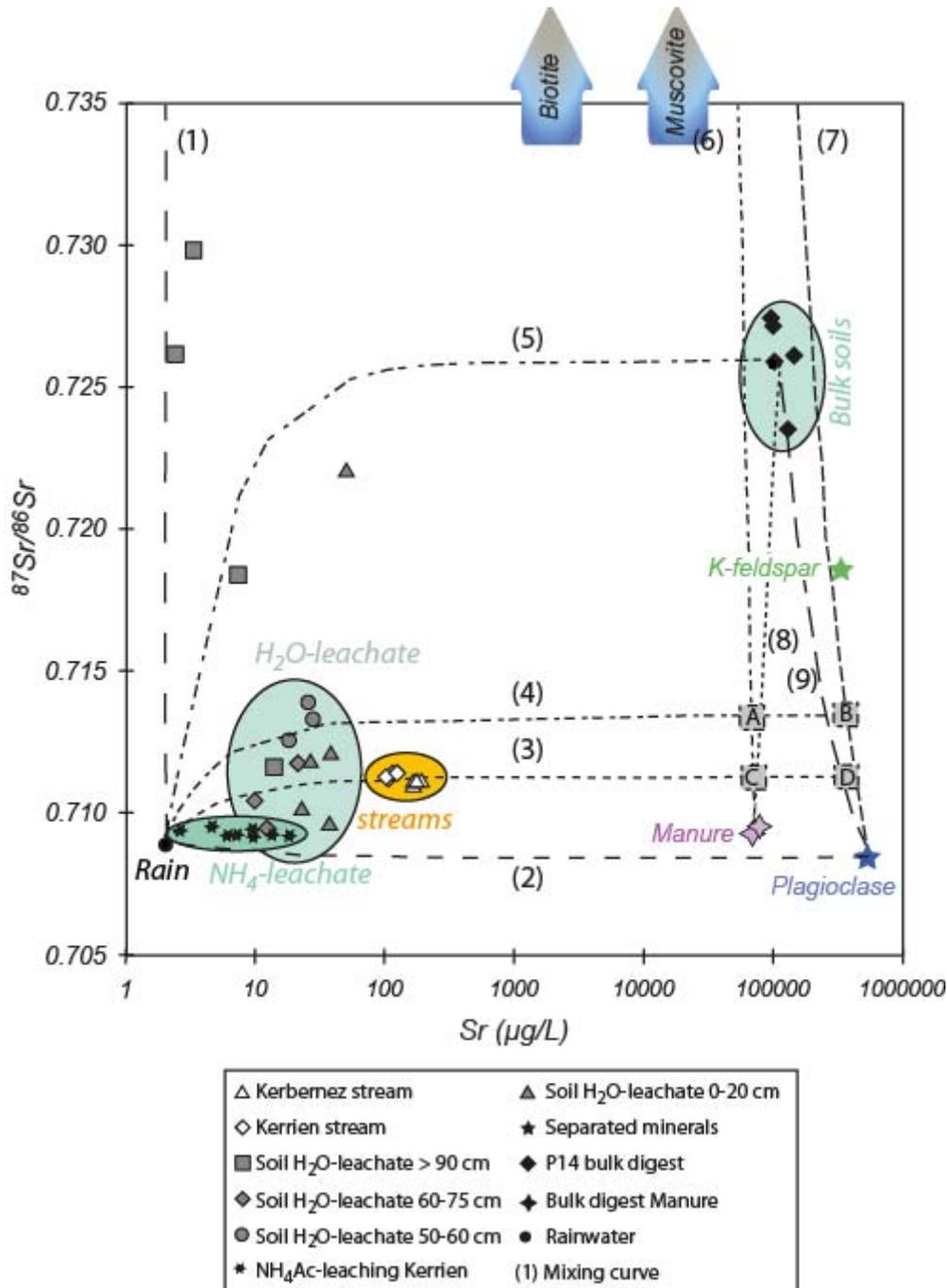


Figure 23 : Variations de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de (a) la concentration en Sr et (b) de Ca/Sr dans les eaux de surface de Kerrien et Kerbernez. Les courbes de mélanges représentent des mélanges entre (1) la biotite et l'eau de pluie ; (2) le plagioclase et l'eau de pluie. Les courbes (3) et (4) représentent des mélanges entre l'eau de pluie et un mélange de lisier or plagioclase et biotite. Mélange entre le sol total et l'eau de pluie(5), (6) lisier et biotite, (7) plagioclase et biotite, (8) lisier et sol total et (9) plagioclase et sol total. Figure issue de Pierson-Wickmann et al., (2009b).

Ainsi l'application de fertilisants en fortes doses sur des sols agricoles favorise la libération de cations en concentrations importantes résultant d'une hydrolyse accrue des phases minérales constituant le sol (Figure 23 ; Figure 24). Pour schématiser la mobilisation des cations dans les horizons de sols, la Figure 25 résume le concept des échanges et des sources possibles des éléments majeurs dans les différentes fractions de sols agricoles.

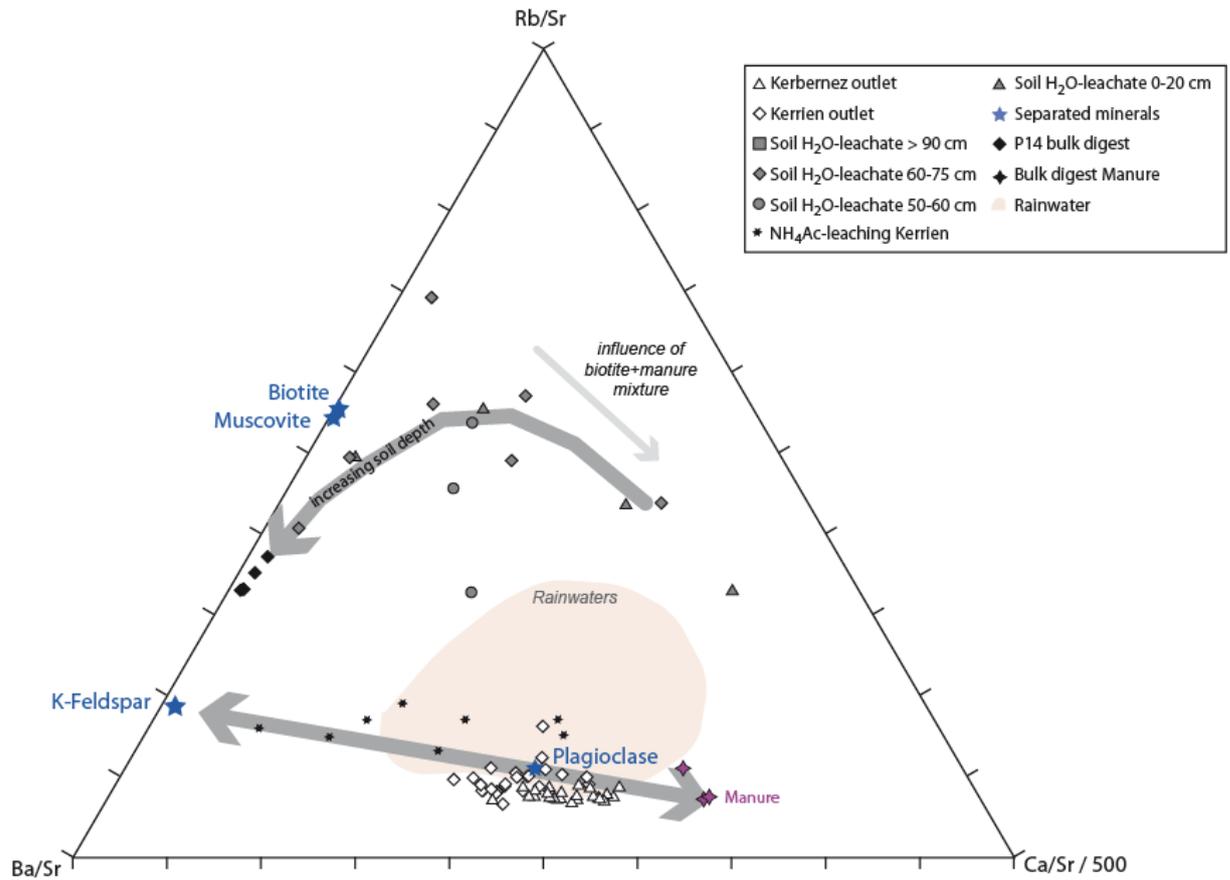


Figure 24: Diagramme triangulaire Rb/Sr – (Ca/Sr)/500 – Ba/Sr pour les minéraux séparés, les sols et les lessivages de sol (NH₄Ac-et H₂O).

Le calcium et le sodium sont les deux principaux cations dérivés de l'érosion des phases minérales dans nos sols agricoles. Le lessivage graduel des sols en profondeur lessivent préférentiellement les cations dans les horizons supérieurs (organiques et organo-minéraux), liés à l'application directe de fertilisants organiques. Dans les horizons minéraux plus profonds, les phases minérales, telles que le plagioclase, sont préférentiellement altérées, tandis que dans les horizons minéraux profonds et dans la saprolite, la biotite représente la principale source de cations. En toute logique, l'altération préférentielle des minéraux suit la séquence de Goldrich, avec l'altération préférentielle de la biotite dans les horizons les moins altérés, puis l'altération du plagioclase, suivie de l'altération de l'orthose et de la muscovite dans les horizons les plus superficiels et organiques.

Le transfert des solutions de sol enrichies en cations vers les eaux de surface permet d'enrichir les eaux en cations, principalement issus de l'hydrolyse du plagioclase, et en moindre mesure de la biotite. L'application de fertilisants organiques (lisiers et fumiers) reste une source importante de cations (Ca²⁺, Sr²⁺) dans les sols, et ces cations peuvent alors être en partie stockés dans le sol sous forme de complexe argilo-humique, amplifiant la fertilité des sols.

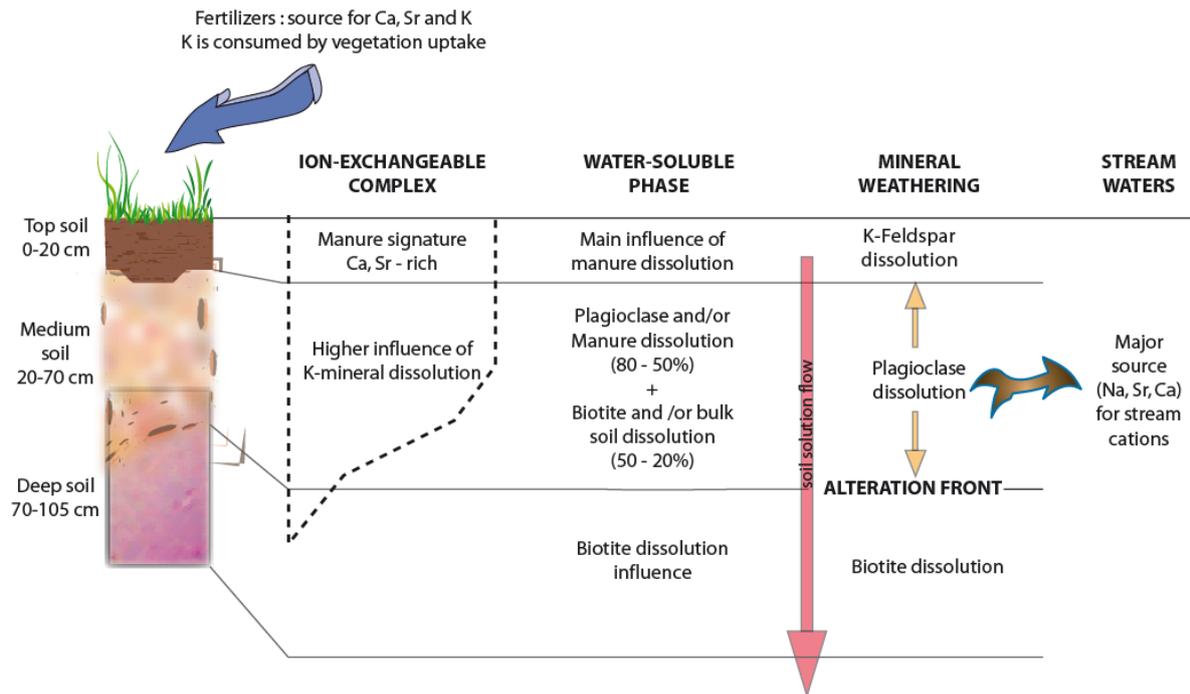


Figure 25 : Schéma synthétique montrant l'évolution de la libération des cations avec la profondeur, en tenant compte des fractions échangeable, labile et minérale dans un profil de sol (issu de Pierson-Wickmann et al., 2009b).

⇒ Relargage massif de cations dans les eaux de surface et souterraines, lié à l'hydrolyse des plagioclases et de la biotite des roches silicatées (Pierson-Wickmann et al., 2009a, 2009b).

2. Le transfert de carbone organique dans les bassins versants agricoles

Hypothèse testée : le carbone organique dissous et particulaire transféré dans les bassins versants peut avoir différentes origines qui peuvent être tracées par les isotopes stables du carbone.

Cette partie de mes recherches s'inscrit dans une thématique développée par Gérard Gruau dans l'Equipe de Géochimie des Eaux et des Interfaces de Géosciences Rennes. Elle repose sur l'observation que de nombreuses masses d'eaux continentales de surface ont vu leur concentration moyenne annuelle en COD augmenter ces 30 dernières années (Monteith et al., 2007). Une forte concentration en COD dans les eaux peut avoir des conséquences néfastes pour la santé humaine (produits cancérigènes formés lors de la chloration des eaux potables) et les écosystèmes (libération d'éléments traces toxiques métalliques dans les eaux, par exemple) (Thacker et al., 2005). Ces augmentations long-terme ont été interprétées soit comme une réponse aux évolutions climatiques – augmentation de la température, intensification et allongement des périodes de sécheresse – (Evans et al., 2005 ; Freeman et al., 2001 ; Hejzlar et al., 2003 ; Worrall et al., 2003), soit comme dues à des changements dans l'occupation et la gestion des sols – acidification des sols, eutrophisation – des bassins versants alimentant les masses d'eau considérées (Driscoll et al., 2003 ; Grieve, 1991 ; Monteith et al., 2007 ; Worrall et al., 2004). Au-delà des problèmes de santé précités, il convient de rappeler que les flux de COD transférés des continents aux océans par les rivières sont l'une des composantes majeures du cycle externe du carbone, représentant 40% du total du carbone organique stocké par la biomasse terrestre (Battin et al., 2009). Tout changement dans ces flux peut donc avoir des

conséquences sur le climat de la Terre et sur les équilibres biogéochimiques institués entre les différentes enveloppes externes de la Planète. La présence de carbone organique dissous (COD) dans les eaux de surface (lacs, rivières) suscite donc de nombreuses interrogations quant à son **origine** et **devenir**.

Comme cela a été vu dans la partie précédente, en contexte agricole, l'altération chimique et physique des sols dans les bassins versants peut être fortement accentuée par rapport à des bassins versants « naturels ». Ceci implique donc des transferts de matières sous forme particulaire et dissoute des sols vers les eaux de surface. La dynamique et les sources de carbone organique peuvent évoluer au cours du temps, en lien avec les pratiques agricoles, mais surtout avec le contexte hydrologique et pédoclimatique.

a. Les agrohydrosystèmes : sources de contamination des eaux de surface. Exemple de la retenue de Rophemel.

Cette première étude a pu s'effectuer à partir de projets sur les matières organiques développés par Gérard Gruau au sein de Géosciences Rennes et ses collaborations avec Véolia et L'Agence de l'Eau Loire-Bretagne, le tout dans le cadre du GEPMO – Groupe d'Etudes sur la Pollution des Eaux par les Matières Organiques.

(Article associé à cette thématique : Pierson-Wickmann et al., 2011)

Le cadre réglementaire de la qualité des eaux brutes destinées à la consommation humaine est régi par la directive 75/440/CEE, et la directive cadre sur l'eau (DCE) (2000/60/DCE), qui introduit la notion de « bon état écologique » des eaux. Dans le cas du carbone organique dissous, la limite réglementaire est fixée à 7 mg/L. Le développement d'algues dans de nombreuses masses d'eau en Bretagne résulte des apports massifs de nitrates et de phosphore générés par l'agriculture intensive pratiquée sur les sols des bassins versants bretons, et peut générer à la production de sédiments biogènes au fond des retenues.

La retenue de Rophemel (Côtes d'Armor) fournit 45% de l'alimentation en eau de l'agglomération rennaise. En effet, le développement de phytoplancton en période estival récurrent en fait une prise non conforme sur le paramètre « matière organique ». Dans la retenue de Rophemel, les MOD peuvent être d'origine : (i) **allochtone**, en provenance du bassin versant drainé et (ii) **autochtone**, issu du phytoplancton et/ou des sédiments biogènes accumulés au fond de la retenue. Une question sous-jacente était la part de chacune MOD lors des pics de dépassement, afin de mettre en œuvre des mesures correctrices.

Une étude pilotée par Gérard Gruau a permis de suivre sur une année entière (2007-2008) les apports de des formes de phosphore allant à la retenue, ainsi que ceux de matières organiques de différentes origines (Gaury et al., 2008; Pierson-Wickmann et al., 2011). Une comparaison des concentrations de MOD mesurées à la prise d'eau et celles modélisées à partir des concentrations mesurées dans les apports allochtone via les cours d'eau de la Rance et du Néal a été effectuée. La composition isotopique de la MOD ($\delta^{13}\text{C}$) a été mesurée dans la colonne d'eau de la retenue et dans les eaux de la Rance et du Néal afin d'identifier la dynamique de la retenue et les sources de COD dans la retenue de Rophemel.

Cette étude a pu montrer que la fréquence de dépassement était très élevée (22%) pendant la période d'étude. La MOD « polluante » du captage était allochtone, directement issue du drainage du bassin versant (Figure 26). Les algues développées au cours de l'année n'ont pas été une source importante de MOD, comme cela a pu être montré grâce aux données de $\delta^{13}\text{C}$ au cours des différentes campagnes de prélèvements. En effet, les eaux de la retenue présentent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$ de $-28.5 \pm 0.2\text{‰}$ (n=22), valeurs proches de celles des cours d'eau alimentant principalement la retenue (Rance et Néal avec des valeurs de $-28.6 \pm 0.3\text{‰}$ (n=8), alors que le COD autochtone présente des valeurs de $-30.1 \pm 0.3\text{‰}$ (n=2) (Figure 27).

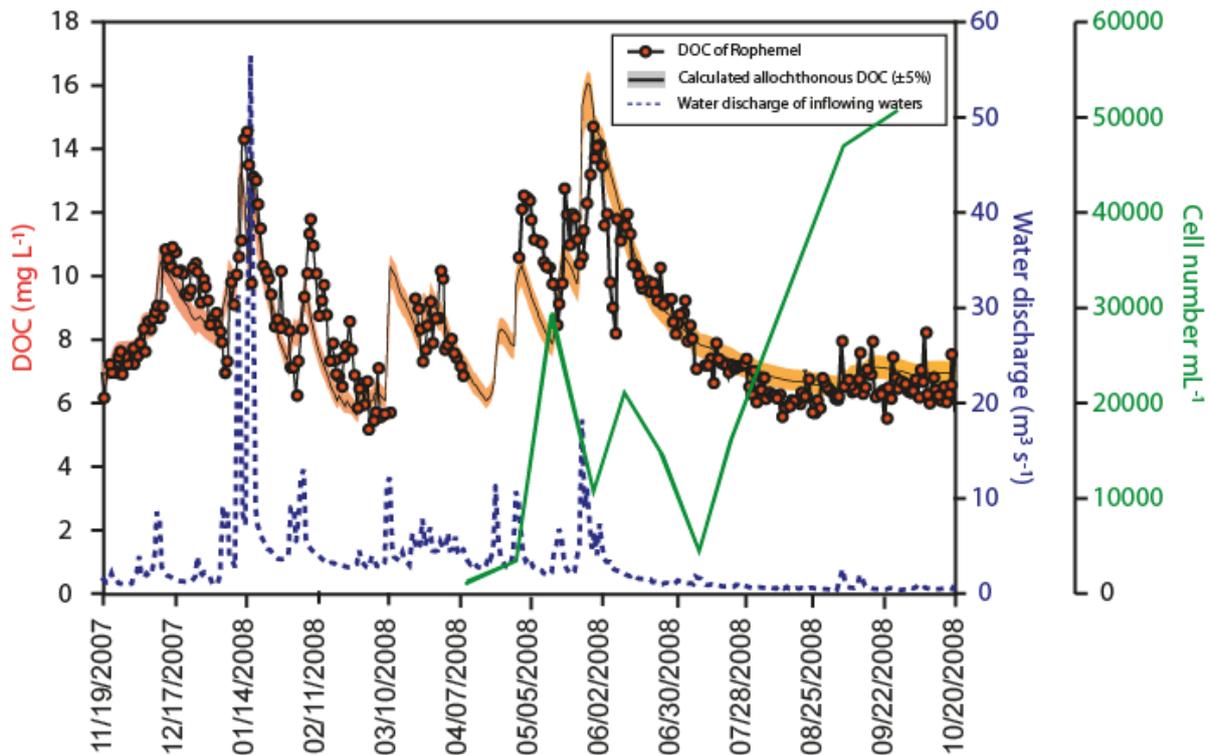


Figure 26 : Evolution temporelle montrant la comparaison des concentrations en COD mesurées (ronds noirs) et modélisées (zone grise). Figure issue de Pierson-Wickmann et al., 2011.

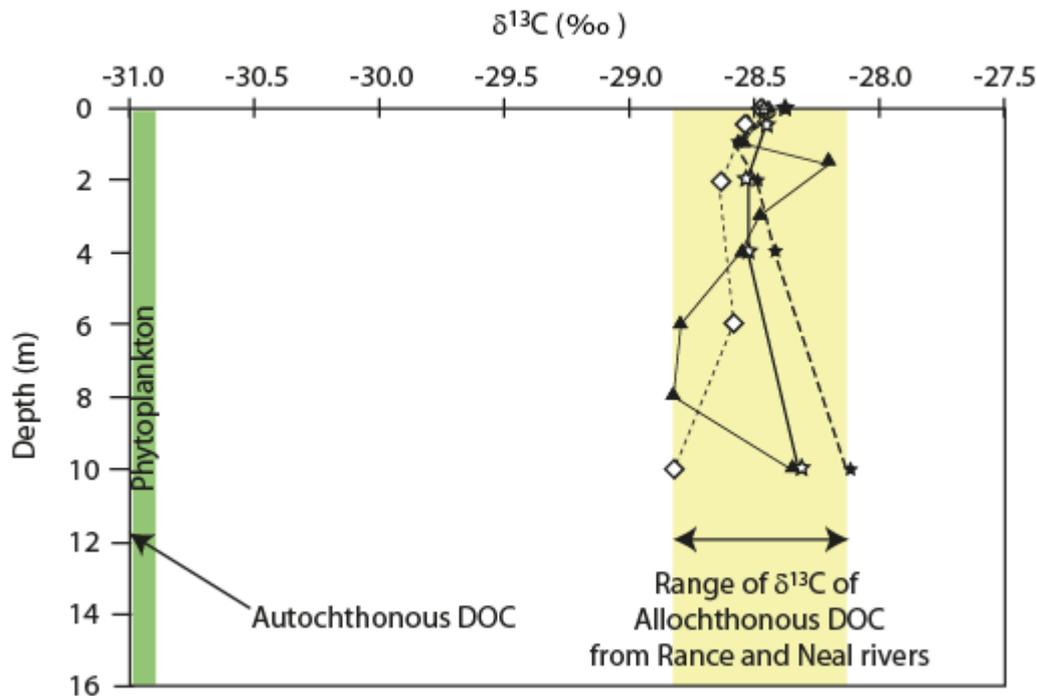


Figure 27: Profil vertical de $\delta^{13}\text{C}$ du carbone organique dissous obtenus pendant 4 campagnes d'échantillonnages à la station C. Les gammes de $\delta^{13}\text{C}$ du phytoplancton, COD autochtone (en vert) et la gamme de COD allochtone (en jaune) sont indiquées. Figure issue de Pierson-Wickmann et al. (2011).

b. Les agrohydro-systèmes : sources de contamination des eaux de surface. Les variations spatiales et temporelles de sources de MOD - Exemple du bassin versant de Kerdivy-Naizin.

Cette partie a pu être développée dans le cadre de la thèse Thibault Lambert (2009-2013), et du projet INSU EC2CO « Prodynamos » 2012 et 2013).

(Articles associés à cette thématique : Lambert et al., 2011 ; Lambert et al., 2013 ; Lambert et al., 2014)

Dans les cours d'eau et les rivières, en plus d'être une source de nourriture pour les organismes aquatiques (Findley et al., 1991 ; Wetzel, 1992), la présence COD influence fortement l'acidité des eaux (Eshleman et Hemond, 1985) et affecte la complexation, la solubilité et la mobilité des métaux (Driscoll et al., 1988 ; Shafer et al., 1997) et de composés organiques polluants tels que les pesticides (Piccollo, 1994), devenant ainsi vecteur de transport de ces éléments dans les écosystèmes (Lawlor et Tipping, 2003). Sans oublier, le rôle majeur du COD dans le cycle global du carbone peut être étudié à une plus grande échelle que le bassin versant. Cependant, le bassin versant est une échelle idéale pour étudier le comportement du COD en lien avec les conditions climatiques. Comme précédemment cité, un grand nombre de masses d'eau superficielle d'Europe et d'Amérique du Nord ont vu leur concentration en COD augmenter au cours des 30 dernières années (e.g. Driscoll et al., 2003 ; Worrall et al., 2003 ; Evans et al., 2005 ; Monteith et al., 2007). Ces augmentations pourraient être symptomatiques de perturbations dans les réservoirs de carbone terrestre et océanique (e.g. Bellamy et al., 2005 ; Dawson et Smith, 2007).

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent, la majeure partie du COD exporté par les cours d'eau peut avoir deux sources principales :

- (i) Une **origine autochtone**, qui reste très peu significative dans notre bassin versant ;
- (ii) Une **origine allochtone**, qui représente le plus grand réservoir de COD du cours d'eau de notre bassin versant.

Le COD allochtone représente donc la majeure partie du COD exporté depuis les sols du bassin versant, les **origines** réelles au sein d'un bassin versant peuvent encore apparaître comme des verrous scientifiques à cette échelle d'observation. A rajouter à la question de l'origine du COD, les **mécanismes de production** et de **transfert** des sols vers les cours d'eau restent encore largement débattus. Ces trois questions ont été la base de l'étude menée par **Thibault Lambert** durant son doctorat.

Dans cette étude, la recherche des mécanismes de production et de transfert du COD du sol vers le cours d'eau en lien avec les variations hydrologiques étaient donc les deux objectifs principaux. Le bassin versant élémentaire (bassin de Kervidy-Naizin) était donc idéal pour aborder le lien entre le COD, les processus biogéochimiques et hydrologiques qui contrôlent *a fortiori* les flux de COD à l'exutoire. De plus, de tels bassins versants sont de forts producteurs de COD si l'on regarde les flux de COD exporté par unité de surface comparés à ceux de bassins versants plus importants en taille (*Agren et al., 2007 ; Alvarez-Cobelas et al., 2010*). En regardant l'évolution spatiale et temporelle de la production de COD au sein d'un bassin versant élémentaire, nous pouvons quasiment faire abstraction de la production de COD autochtone. Cette hypothèse a naturellement été vérifiée au cours de cette étude.

L'hydrologie de ces bassins versants élémentaires contrôle le lien biogéochimique pouvant exister entre les cycles du carbone terrestre et aquatiques. Les bilans de masse de l'exportation des matières organiques dissoutes, leur composition et leur biodisponibilité dans les cours sont en majeure partie contrôlées par les précipitations et les débits en eau des cours d'eau.

La principale source de COD dans le cours d'eau est le COD allochtone (*Aitkenhead et al., 1999; Brooks et al., 1999*), impliquant que la répartition spatiale (verticale et latérale) des stocks de matière organique des sols (MOS) est fondamentale pour la compréhension de la dynamique du COD. Selon les conditions hydrologiques et leur position au sein du bassin versant, les différents horizons de sol peuvent être considérés comme des **stocks limités** ou des **stocks illimités**.

L'activation de ces stocks de COD est fortement dépendant de 2 facteurs : (i) la **température**, montrant une variabilité saisonnière, ou pluri-annuelles (changement climatique possible). La température peut influencer les mécanismes biotiques et abiotiques de produisant dans les sols. A l'heure actuelle, les effets de la température sur la production de COD dans les sols sont encore largement en discussion. (ii) l'**hydrologie**, avec des variations saisonnières permettant de faire varier l'état hydrique des sols d'un état de sécheresse à un état (sur)saturé, jusqu'à l'engorgement total.

Jusqu'à cette étude, très peu d'études se sont focalisées sur l'existence d'un relais dans l'activation de sources de COD sous contrôle des conditions hydro-climatiques à une échelle saisonnière. Ainsi la succession de saisons sèches et humides peut donc avoir un effet sur l'activation des sources et sur les mécanismes de production de COD dans le sol. Cela a été un enjeu majeur de la thèse de **Thibault Lambert**. La composition isotopique du carbone organique ($\delta^{13}\text{C}$) a été le principal outil d'étude pour approcher cette thématique.

Ainsi, une condition *sine qua none* pour utiliser cet outil isotopique était la variabilité spatiale de la signature de la matière organique des sols et des solutions de sol. En effet, à la fois la variabilité verticale et latérale de la composition isotopique de la MOS est mise en évidence sur le site de Kervidy-

Naizin, montrant des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ différentes pour les sols de bas de versants où les sols peu drainés limitent la décomposition de la matière organique, alors que les sols de versants plus drainés ont une décomposition non limitée (gradient en profondeur de $\delta^{13}\text{C}$ plus important) (Figure 28).

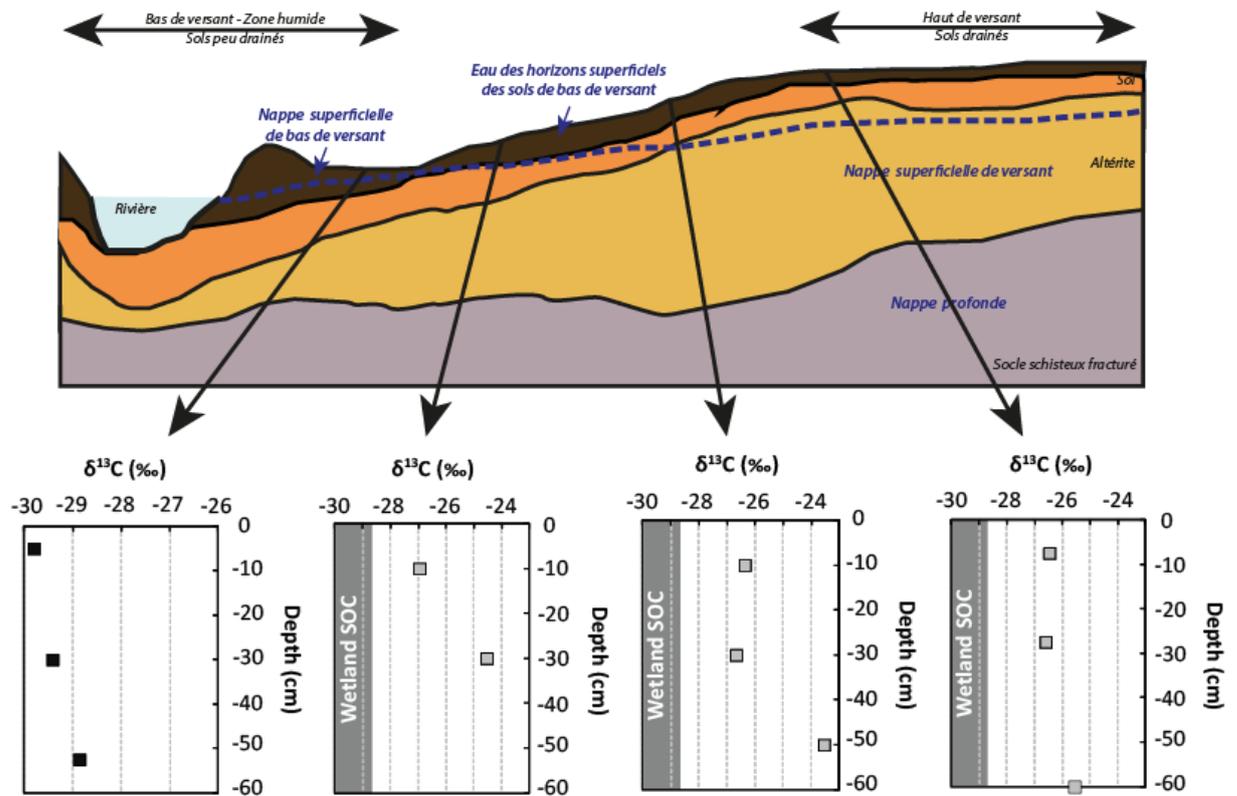


Figure 28: Diagramme comparant la composition isotopique de carbone organique ($\delta^{13}\text{C}$) du sol en fonction de leur localisation le long d'un transect versant-zone humide sur le site du Mercy et de Kerolland (données de Lambert et al., 2011).

Les modèles conceptuels d'exportation de COD du sol vers le cours d'eau ainsi présentés implique ni adsorption, ni minéralisation du COD pendant le transport. Ceci implique aussi que le transfert de COD se produise au sein des horizons organiques pour limiter les adsorptions sur des phases minérales du sol et qu'il ait un continuum dans la saturation en eau dans le sol pour éviter la minéralisation (McDowell et Likens, 1988) (Figure 29).

Les sols de (haut) versant sont relativement bien drainés, favorisant des transferts verticaux d'eau. Le COD peut être minéralisé, adsorbé sur les phases minérales du sol. Ces zones de transfert potentiel sont très dépendantes du régime hydrique des sols. Les sols de bas de versant (et de zone humide) sont quant à eux peu drainés du fait de la présence permanente d'une nappe dans les sols. Les transferts de COD sont principalement latéraux et empêchent toute minéralisation du COD.

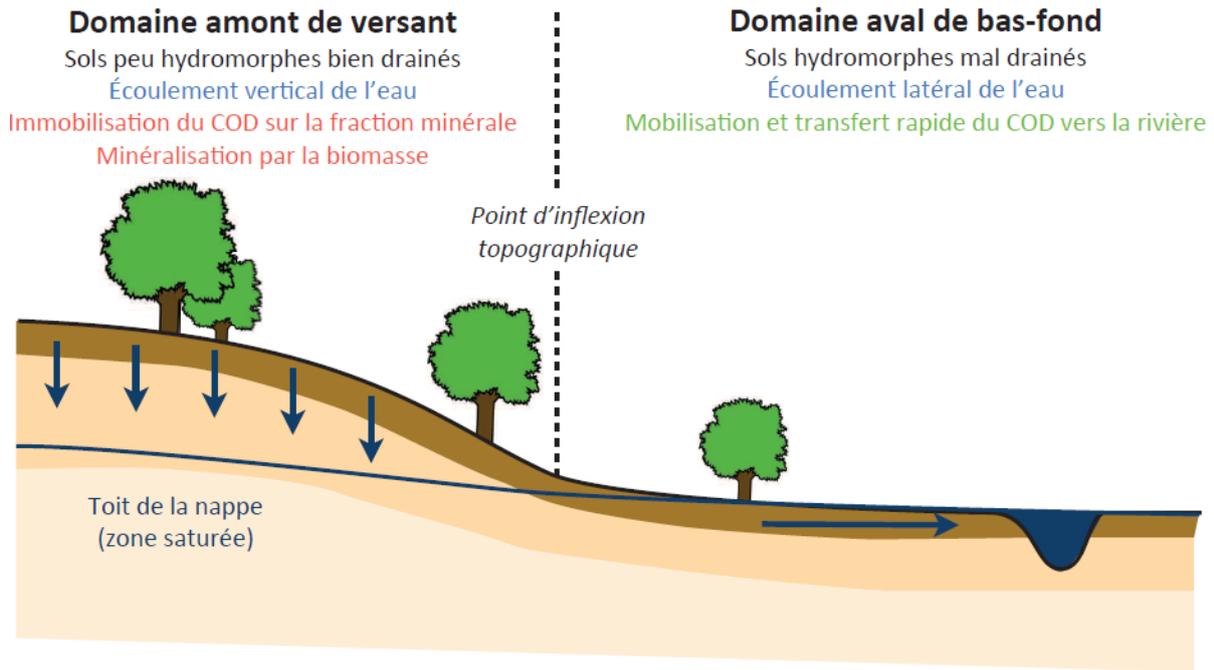


Figure 29: Diagramme illustrant la variabilité spatiale entre les domaines de haut de versant et de bas de versant du point de vue de leur capacité à exporter le COD vers les rivières (figure issue de Lambert (2013)).

D'un point de vue isotopique, les sols de bas et de haut-versant peuvent être identifiés (Figure 30).

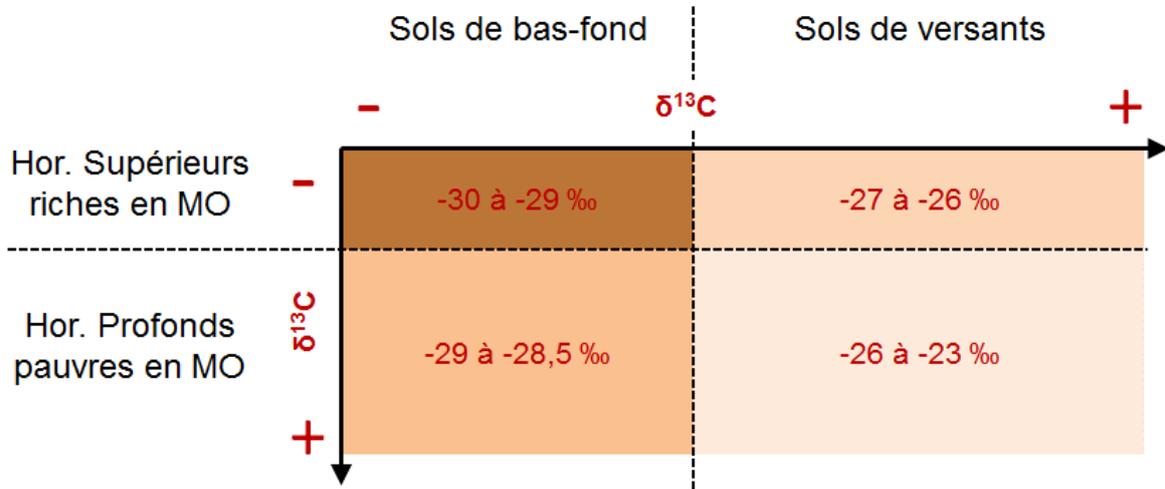


Figure 30: Gamme de δ¹³C pour les matières organiques des sols distinguant les horizons supérieurs organiques et les horizons minéraux des sols de bas et de haut versant de Kervidy-Naizin.

L'importance du drainage des bassins versants comme sources de matières organiques dissoutes (MOD) dans les eaux de surface peut être appréhendée par une étude de terrain, sur un site instrumenté et suivi sur plusieurs années. C'est le cas des sites intégrés aux ORE (Observatoires de Recherches en Environnement), et SOERE RBV. Le site de Kervidy-Naizin, appartenant à l'ORE Agrhys (« Etude du Temps de réponse dans les agro-hydrosystèmes ») est notre site d'étude pour aborder les questions liées à la production et transfert de carbone organique en phase dissoute dans le paysage, en lien avec les activités anthropiques (élevage intensif). Sur ce site de l'ORE Agrhys, les temps de réponse aux changements climatiques et anthropiques sont étudiés au travers du transfert de l'eau et des processus de recharge, ainsi que les différents cycles biogéochimiques (carbone, azote, métaux)

pour mettre en évidence des « hot spots » réactifs au sein du bassin versant, tels que les zones humides ou les haies. Ce site montre aussi une très forte variabilité de flux d'eau, mais aussi de flux de COD, très dépendants des conditions hydrologiques du système (Figure 31).

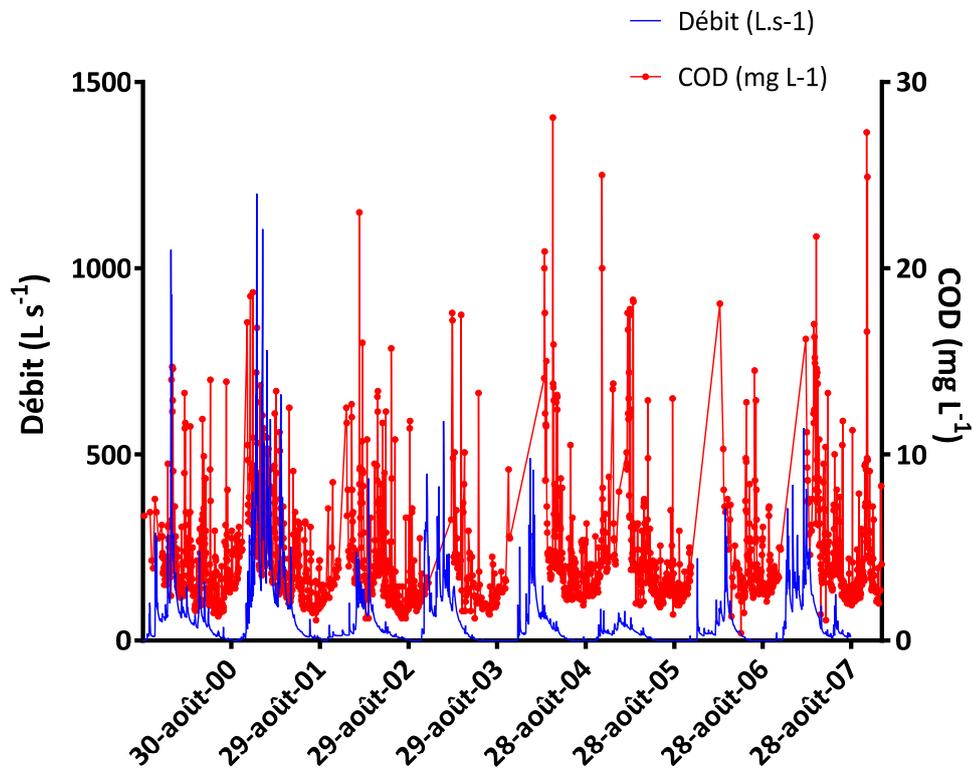


Figure 31: Illustration des chroniques de concentrations en COD haute-fréquences disponibles à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin.

L'examen de l'évolution de la concentration en COD du cours d'eau en fonction du débit permet d'observer une baisse continue tout au long de l'année hydrologique (Figure 31). Ce comportement est souvent interprété selon 2 modèles conceptuels :

(i) *Les zones humides de fond de vallée, réservoir de taille finie de COD : source principale du COD dans le cours d'eau (Hornberger et al., 1994 ; Boyer et al., 1996). La baisse progressive des concentrations en COD est interprétée comme l'épuisement progressif du réservoir de COD du sol suite à la remontée de la nappe dans les sols ripariens.*

⇒ *Le COD des sols de versants est ici négligé.*

(ii) *Mise en place d'un relais entre sources de COD spatialement distinctes (McGlynn et McDonnell, 2003). La baisse progressive de la concentration en COD peut être expliquée par des contributions de sources variables au cours de l'année hydrologique ou au cours d'un événement (Inamdar et Mitchell, 2007 ; Morel et al., 2009 ; Sanderman et al., 2009 ; Pacific et al., 2010).*

⇒ *Connexion de sources de COD sur les versants avec celle de bas de versant au gré du niveau du toit de la nappe.*

⇒ *Nappe de bas de versant/zone humide = stock infini/illimité vs. Nappe de haut de versant = stock fini/limité.*

b.1. Evolution du COD en fonction du débit.

Une première étude a permis de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation de la composition isotopique de carbone du COD au cours d'un événement pluvieux en lien avec la variabilité spatiale de la distribution des sols au sein du bassin versant.

Les résultats de $\delta^{13}\text{C}$ de cette première crue ont été confrontés aux résultats obtenus sur la matière organique du sol et aux eaux souterraines du site. Ainsi, l'augmentation de la concentration en COD, corrélée à une diminution des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et l'augmentation du débit (Figure 32), suggère un changement de sources de COD mobilisées entre les écoulements de base et les crues.

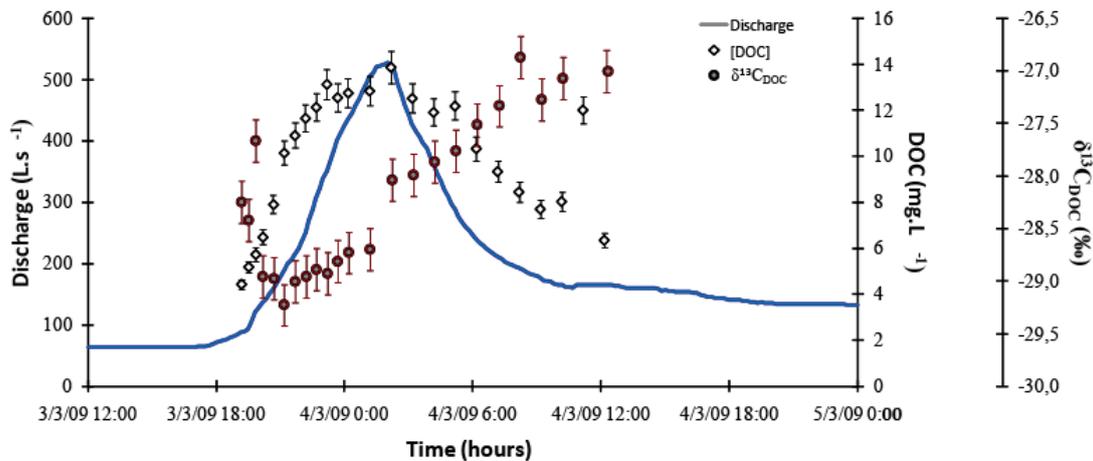


Figure 32: Evolution de la concentration et de la composition isotopique du COD au cours d'un événement pluvieux à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin (Figure issue de Lambert et al., 2011).

Lors d'une crue, la montée de nappe à travers les sols de la zone humide, et l'écoulement qui s'en suit, conduisent au lessivage du COD contenu dans les horizons supérieurs des sols du bas versant. Ce sont donc la principale source de COD lors d'événements de crues (~70% du COD exporté). Ces résultats sont en total cohérence avec ceux de l'étude des crues menées par Morel et al. (2009) sur ce site. La composition isotopique du COD des eaux de rivière reflète les effets combinés de la **variation verticale** de la composition de la matière organique des sols et **des changements de voies de transfert hydrologique** au cours du temps. Cette étude démontre la capacité des isotopes stable du carbone à servir non seulement d'outil pour la localisation des sources de COD des cours d'eau dans les paysages mais aussi pour la reconstitution des voies de transfert hydrologiques dans les bassins versants élémentaires.

b.2. Evolution saisonnière des sources de COD

Les variations hydrologiques saisonnières contrôlent l'empreinte de la composition de la matière organique transportée sous forme dissoute. L'analyse haute fréquence de la concentration et de la composition du COD (SUVA, $\delta^{13}\text{C}$), du cours d'eau et des solutions de sol, combinée à un suivi hydrologique des nappes de bas et haut versant permet donc d'être sensibilisé au changement des contributions de chaque réservoir de COD du bassin (Figure 17 ; Figure 33).

Durant une année hydrologique, 4 périodes hydrologiques successives ont été identifiées (A, B1, B2 et C), sur un schéma identifié par Molénat et al. (2008). Chaque période correspond à des

changements de concentration et de composition de COD, dans les solutions de sol et dans le cours d'eau, ainsi qu'à des conditions hydroclimatiques différentes.

Ainsi, la discrimination verticale des solutions de sol en qualité et quantité de COD ([COD], $\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$, SUVA) au cours du temps permet de mettre en évidence le relais dans le temps de plusieurs sources et mécanismes de production de COD au niveau du sol, en phase avec la dynamique hydrique du bassin versant, et contrôlant la quantité et la qualité du COD exporté à l'exutoire du bassin (Figure 33 ; Figure 34) (Lambert et al., 2013).

- ⇒ **Période A** : Période de réhumidification progressive des sols après la période estivale, induite par la remontée de la nappe à proximité du ruisseau. Elle correspond à une période d'homogénéisation des concentrations et de la composition du COD dans les 3 horizons de sol (organique, albique et rédoxique). Les compositions isotopiques de carbone et le SUVA suggèrent une origine microbienne du COD libéré à cette période. Le stock de COD est alors probablement très limité en taille, comme le suggère la baisse rapide des concentrations en COD dans l'horizon profond.
- ⇒ **Période B** : période de mise en charge de la nappe des versants et de sa vidange progressive. Période majeure d'exportation de COD à l'exutoire du bassin (>80% du flux total). La mise en charge de la nappe des versants induit un changement radical dans la direction des flux d'eau qui passe d'une direction verticale pendant la période A à une direction essentiellement latérale. Cette période correspond à une période de différenciation des horizons profonds et superficiels en matière de concentration. La composition du COD change drastiquement par rapport à la période A indiquant une source principalement humique du COD (de la zone humide). Des apports de COD se produisent en provenance des versants, mais ceux-ci diminuent rapidement indiquant un stock limité. En fin de période, seule la partie zone humide du contribue à la production et l'exportation de COD, cette zone apparaissant alors comme constituant un stock illimité de COD. Ce caractère est renforcé par l'installation de conditions anoxiques dans les horizons de sol les plus superficiels de cette zone (**Période B2**) permettant la dissolution d'oxy-hydroxydes de Fe, oxydes sur lesquels le COD est largement adsorbé, d'où une libération massive de COD dans la solution du sol. Ce COD n'est pas différent en composition du COD mobilisé en début de période.
- ⇒ **Période C** : Période de retrait de la nappe en profondeur. Les mouvements de l'eau changent à nouveau de direction, passant d'une direction principalement horizontale à une direction principalement verticale. La composition du COD change et rejoint celle observée pendant la période A ; assiste également à une homogénéisation des concentrations sur la hauteur du profil de sol. Ces changements sont interprétés comme un changement de la source du COD, celle-ci passant d'une source principalement humique à une source microbienne, similaire à celle activée pendant la période A.

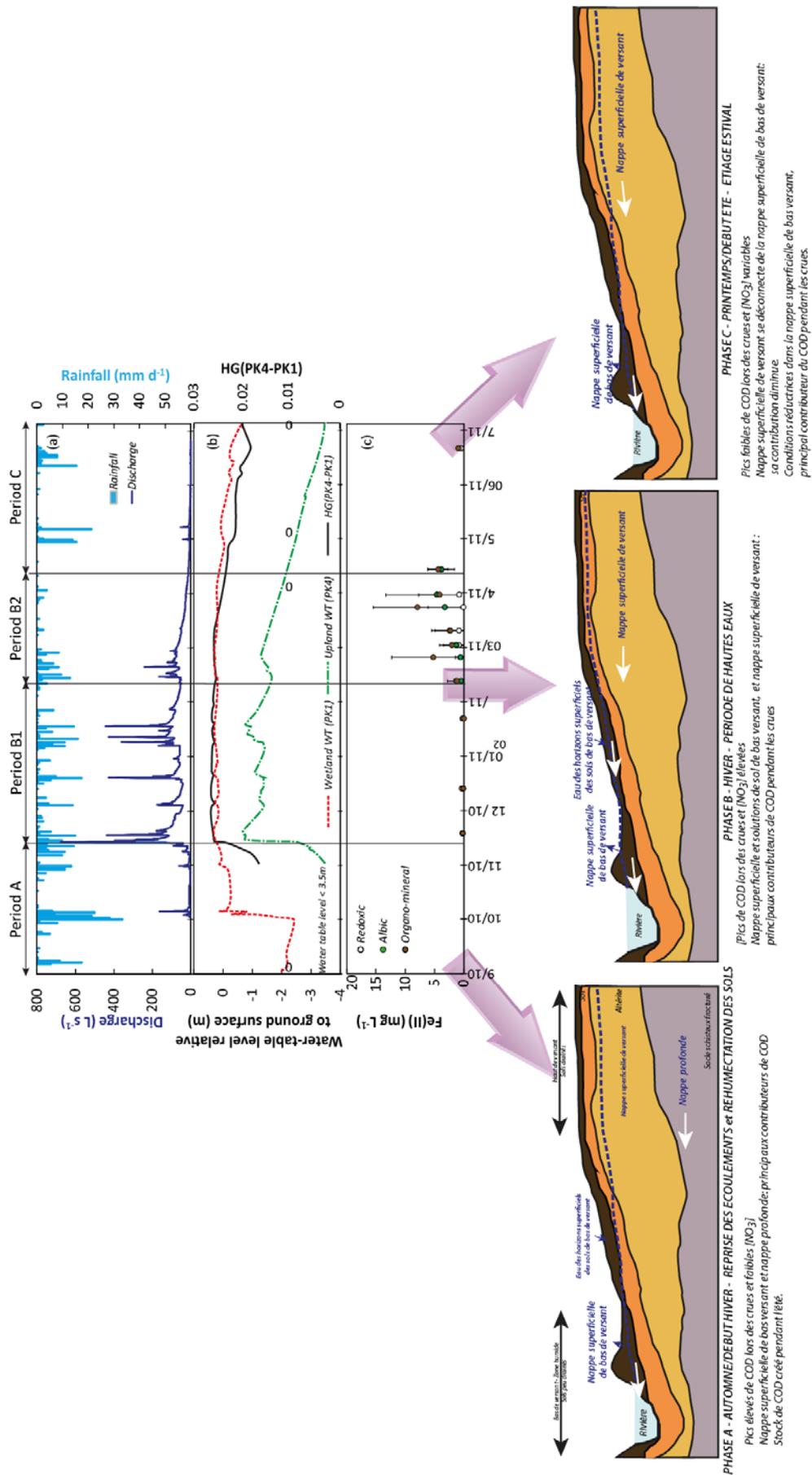


Figure 33: Schéma d'évolution des principaux contributeurs de COD à la rivière en fonction des conditions hydroclimatiques dans les sols de versant de Kervidy-Naizin (figure d'après Lambert et al., 2013 et Aubert, 2013).

Cette première observation suggère que des sources « simples » ont été identifiées (bas de versant, haut de versant,...) et de leur composition (chimique et isotopique) n'évolue pas au cours des événements analysés, tels que l'année hydrologique dans son ensemble, ou un événement isolé.

Jusqu'à présent, ces observations ont pu être faites : (i) grâce à un suivi régulier depuis plusieurs années, et qui se poursuit toujours actuellement, des eaux de rivières et des solutions de sol pour différents paramètres classiques (concentrations en anions et COD), et d'autres paramètres ($\delta^{13}\text{C}_{\text{COD}}$, géochimie moléculaire, phosphore,...), et (ii) un suivi haute fréquence : journalier pour les paramètres physico-chimiques, grâce à une sonde, et des concentrations en COD et anions ; événementiel pour des prélèvements de crues pour le suivi des concentrations en COD, anions, moléculaire, phosphore pour certaines périodes.

En effet, les suivis événementiels permettent de mettre en évidence des trajets de circulations d'eau spécifiques dans le bassin versant au cours de l'année (cf. *Morel et al., 2009*) et de hiérarchiser leur évolution sur des comparaisons pluriannuelles (cf. *Humbert et al., 2016 ; Aubert, 2013*).

Au cours des différentes périodes hydrologiques identifiées, un lien entre variations de concentrations et de composition de COD dans la rivière et les solutions de sol du versant et de la zone humide a pu être mis en évidence à une échelle annuelle (Figure 34), puis étudié à une échelle événementielle.

b.3. Evolution événementielle des sources de COD

L'échantillonnage systématique des crues au cours d'une année a permis de montrer dans des études précédentes que ces événements étaient les principaux pourvoyeurs de COD dans les cours d'eau (>80% du COD exporté) (e.g. *Morel et al., 2009*). Une des questions toujours en suspens était si la source du COD exporté évoluée au cours de l'année, mais aussi au cours d'un événement. *Mais est-ce que ce sont les mêmes sources qui contribuent dans les mêmes proportions au cours d'une crue ? L'évolution de la concentration en COD est-elle seulement due à un effet de dilution au cours de la crue ? Les sources contribuant dans les crues évoluent-elles au cours de l'année ?*

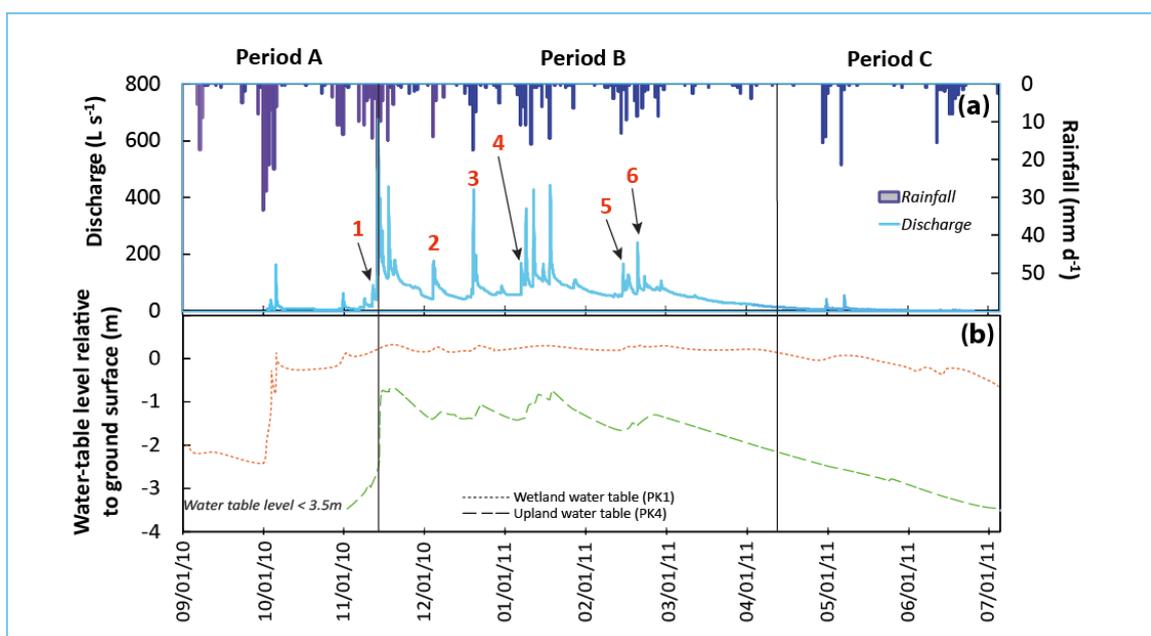


Figure 35: Taux de précipitations journalières et décharge en eau à l'exutoire de Kervidy-Naizin (a) et Niveau du toit de la nappe au niveau de la zone humide (PK1) et du haut de versant (PK4). Les chiffres en rouge indiquent les crues étudiées. Figure issue de *Lambert et al. (2014)*.

Le suivi de la variabilité de la signature $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ pendant des événements pluvieux peut permettre de localiser précisément les sources de COD dans des bassins versants et quantifier les contributions relatives des flux de COD migrant dans les eaux de surface. Six événements pluvieux ont pu être suivis pendant la période de hautes eaux (*Période B*) sur le site de Kerolland. Une variabilité inter- et intra événements de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ a pu être mise en évidence. Cette variabilité temporelle de $\delta^{13}\text{C}$ dans le cours d'eau peut être traduite en variabilité spatiale et temporelle des sources de carbone organique activée dans le bassin versant (Lambert et al., 2014).

En tenant compte d'autres paramètres chimiques des eaux (NO_3^- , SO_4^{2-} , COD), des diagrammes de mélange (EMMA – End Member Mixing Analysis) permettent de mettre en évidence que : (1) 80% du COD du cours d'eau provient des horizons de surface de la zone riparienne et (2) les flux de COD des sol de la zone riparienne sont composés de COD issus des horizons organiques de la zone humide et des horizons organiques des sols de versant (Figure 36).

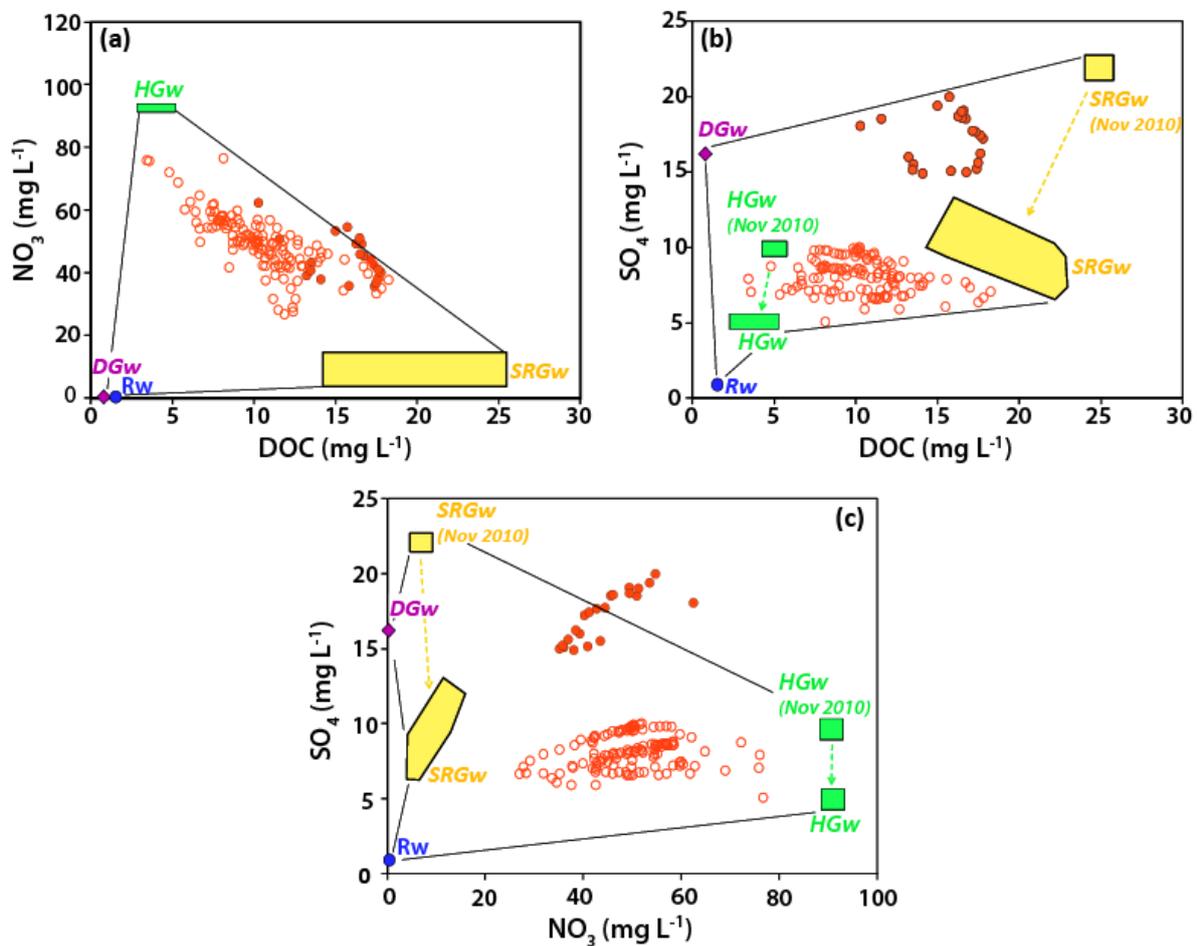


Figure 36: Diagramme de mélange pour 6 événements pluvieux: les données en disque rouges sont celles de la crue n°1 et les données en disque blancs sont celles des 5 autres crues. (a) NO_3^- vs DOC; (b) SO_4 vs DOC et (c) SO_4 vs NO_3^- . Rw : eau de pluie ; DGw : eau souterraine profonde ; SRGw : eau souterraine riparienne de surface ; HGw : eau souterraine de versant.

Figure issue de Lambert et al. (2014).

La composition isotopique $\delta^{13}\text{C}$ -COD suivie dans le cours d'eau a permis de montrer une forte variabilité entre les crues et une évolution des contributions des compartiments actifs. Ainsi la nappe de versant contribue de 30% du flux de COD dans le cours d'eau en début de période de hautes eaux et décroît jusqu'à moins de 10% en fin de cette même période. Cette contribution décroissante suggère que la nappe de versant agit comme un « réservoir limité », tandis que les solutions de sol et

sols de la zone humide sont les principaux contributeurs au flux global de COD, et agit comme un « réservoir infini ».

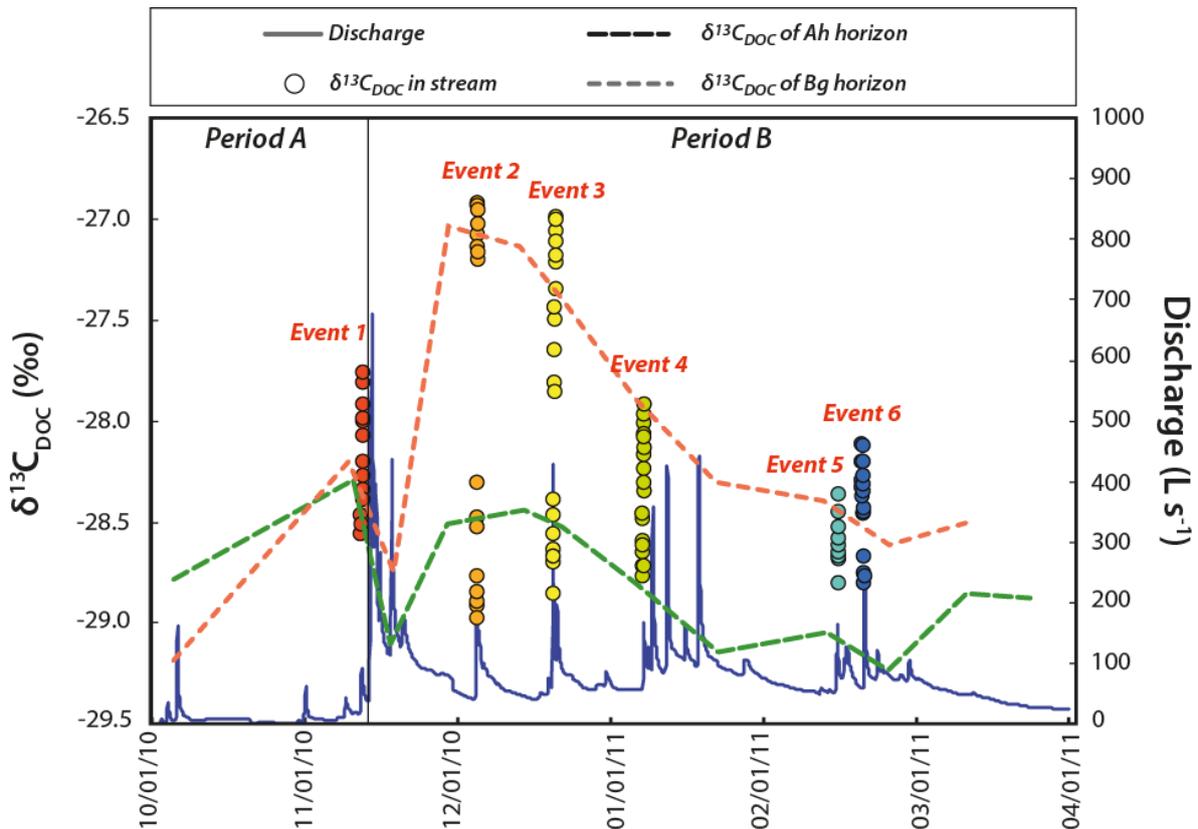


Figure 37: Evolution du $\delta^{13}\text{C}$ -COD lors des 6 crues au cours d'une année hydrologique, des solutions de sols des horizons organiques et minéraux. Figure issue de Lambert et al. (2014).

Le concept taille de réservoir « fini » ou « infini » ne préjuge en rien la taille réelle du réservoir de COD. Il suggère implique surtout la durée et l'intensité de la connexion hydrologique entre les différentes nappes entre elles, et surtout avec le cours d'eau. Une question supplémentaire peut être soulevée : les pôles sources de COD utilisés lors de l'étude des crues montrent que leur composition chimique et isotopique peut varier au cours de l'année. Il faut absolument tenir compte de cette variabilité temporelle dans les modèles de mélange isotopique, ainsi que pour les bilans d'érosion, modèles inverses basés sur la chimie dans l'avenir.

De plus, la composition moléculaire du carbone organique pendant ces événements pluvieux a aussi été déterminée par thermochimiolysse (THM – Thermally assisted hydrolysis, et TMAH – Tetramethylammonium hydroxide), couplée à un spectromètre de masse et une chromatographie gazeuse. Les analyses effectuées ont porté sur l'identification de 3 familles de composés : les monosaccharides, les acides gras et les résidus de la lignine.

Pendant les périodes non pluvieuses, la MOD provient essentiellement du drainage des sols et du transfert de la MOD des sols vers le cours d'eau. Pendant les événements pluvieux, d'autres mécanismes peuvent entrer en jeu. Ceci a pu être montré à partir de la variabilité des données de biomarqueurs moléculaires (Figure 38). Les données sur les biomarqueurs confirment l'hypothèse d'un relai dans le temps de sources bactériennes et végétales du COD.

Les mécanismes possibles entrant en jeu dans la mobilisation de la MOD des sols vers les cours d'eau sont : (i) la déstabilisation de biofilms microbiens par augmentation de la vitesse de l'eau dans

les pores ; (ii) l'érosion des sols et des berges résultant en un fractionnement de la matière organique entre les phases particulaires et dissoutes ; (iii) l'érosion des macropores, résultant en un fractionnement entre les microparticules du sol et les phases gazeuses.

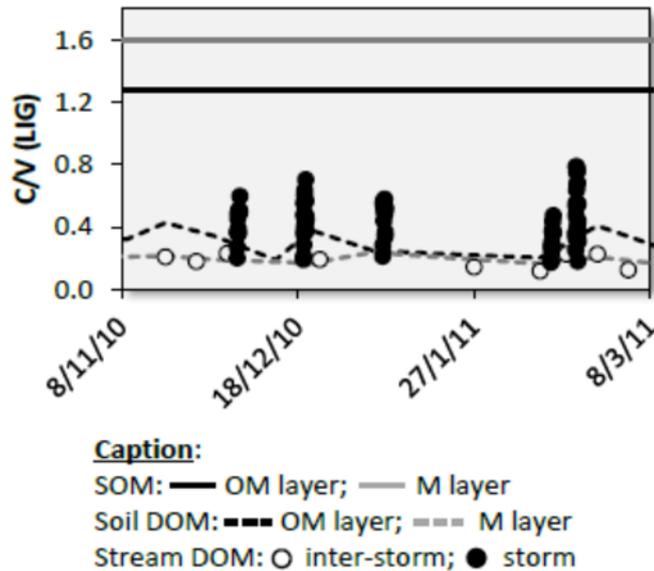


Figure 38: Variation du rapport C/V (marqueur de la lignine) dans la matière organique des sols (SOM), dans les horizons organo-minéraux et minéraux des sols de zones humides et dans la MOD du cours d'eau pendant les périodes inter- et intra-événements pluvieux. Figure issue de [Jeanneau et al. \(2015\)](#).

Cette étude a mis en évidence un contrôle indéniable de l'hydrologie sur le transfert du COD produit dans les sols vers les eaux de surface, stimulant différents mécanismes de production et connectant différents réservoirs de COD dans le bassin versant. Ainsi, une variabilité spatiale et temporelle des sources activées a pu être mise en évidence avec des traceurs géochimiques, tels que les isotopes du carbone, la géochimie moléculaire et les méthodes spectroscopiques. L'efficacité des traceurs choisis montrent leur pertinence dans la détermination de processus de production à une échelle globale (SUVA, $\delta^{13}\text{C}$) ou une échelle plus poussée (cortège moléculaire).

I. Contexte du projet de recherche envisagé pour les prochaines années

Cette étude a pu débiter à partir d'un projet OSUR (2013), d'un PRECIPUT ANR (2015) et d'un projet EC2CO accepté en 2017 « ISO-TRANS-FER », basés sur la collaboration avec Mélanie Davranche et Olivier Rouxel. Ces projets ont permis l'éclosion d'un sujet de thèse porté actuellement par Elaheh Lotfi Kalahroodi (2016-2019), encadré par Mélanie Davranche et moi-même.

Pour faire suite aux travaux déjà menés sur la mobilisation de la matière organique en solution et le traçage des processus d'érosion par des outils isotopiques, ainsi que les thématiques largement abordées dans notre équipe sur la mobilité du fer en lien avec la matière organique, il était (/est) opportun de tester le traçage de la dynamique du fer dans un milieu riche en matière organique grâce aux isotopes de fer. Ceci est l'occasion de commencer une collaboration avec Mélanie Davranche, entre autres, sur cette thématique, me permettant ainsi d'avoir une vision « très » chimique des liens entre la matière organique et les métaux.

A. Généralités

Le Fer, quatrième élément le plus abondant sur Terre, est essentiel pour les organismes vivants (Langmuir, 1996 ; Crichton, 2001). Il est à la fois donneur et accepteur d'électron, selon ses différents états d'oxydation, dans de nombreuses réactions métaboliques impliquant des organismes acidophiles (Ehrlich, 1996 ; Amils et al., 2007). Sous forme d'oxy-hydroxydes, le fer est un parfait vecteur de transport de métaux associés dans les milieux aquatiques et dans les sols.

Même si cet élément a été largement étudié depuis plusieurs décennies, de nombreuses questions quant à son comportement dans les environnements de surface restent encore sans réponse ou manquent de précision. La mobilisation du fer et son transfert au sein de bassins versants nécessitent encore des explications sur les sources, les flux et les moyens de transfert des sols vers les cours d'eau, puis vers les océans. De telles questions se posent sur les environnements actuels, mais sont aussi actuellement posées pour résoudre la caractérisation des climats passés à partir d'échantillons de roches sédimentaires.

Dans les milieux naturels, le comportement du fer dépend fortement des environnements biogéochimiques et hydrobiologiques. Il est fortement contrôlé par (i) la qualité des eaux de surface, de sol et souterraines, (ii) les caractéristiques intrinsèques des sols et des sédiments, (iii) la dynamique hydrologique du milieu (i.e. bassin versant), (iv) le climat et plus récemment (v) l'occupation des sols.

Les zones humides sont présentes sous tous les climats, et couvrent de 5 à 8% des surfaces continentales, soit environ 800 Millions d'hectares, et stockent jusqu'à plus de 530 Gt de C, représentant environ 30% du C terrestre (Zedler et Kercher, 2005 ; Mitsch et al., 2012). Etant l'interface entre les systèmes terrestres et aquatiques, le rôle du battement de la nappe souterraine dans ces zones humides est primordial et joue un rôle dans la régulation des conditions redox des sols des zones humides. Leur localisation topographique au sein des bassins versants (bas de versant, zone de changement de relief,...) leur permet de connaître des conditions hydriques particulières favorisant la saturation, voire la sur-saturation en eau des sols. Cette saturation plus ou moins permanente

engendre une faible disponibilité en oxygène pour les micro-organismes, et une décomposition fortement ralentie de la matière organique (Magonigal et al., 2004). La transformation en conditions réductrices du fer est un processus biogéochimique fondamental en période de hautes eaux, principalement durant sa baisse, impliquant la mobilisation du C, N, S et P (Mitsch et Gosselink, 2000 ; Li et al., 2012). Les zones humides situées sur les rives des cours d'eau peuvent aussi servir de sources, de pièges, de transformateurs d'éléments sensibles aux conditions redox, tels que le Fe évidemment, l'As, le Hg, souvent considérés comme des contaminants.

Ces derniers sont immobilisés par sorption sur des phases minérales ou organiques ou par précipitation en oxydes ou sulfures (i.e. Machemer et Wildeman, 1991 ; Loux, 1998 ; Du Laing, 2008 ; Grybos et al., 2009 ; Pédrot et al., 2009 ; Al-Sid Cheikh et al., 2015). De plus, la réduction abiotique ou biotique des oxydes et hydroxydes de Fe permet la production et la libération de Fe en solution, et de matière organique associée. C'est pourquoi les zones humides sont aussi une des sources principales de carbone organique dissous (COD) (e.g. Boyer et al., 1996 ; Inamdar et Mitchell, 2006 ; Lambert et al., 2013 ; Morel et al., 2009 ; Royer et David, 2005 ; Sanderman et al., 2008) [Financement du projet EC2CO Prodynamos en 2012 et 2013]. Ainsi dans les cours d'eau et les solutions de sol enrichis en MO, les fortes concentrations en Fe dissous (fraction <0.2 ou 0.45µm) sont contrôlées par des complexes Fe-MO et des particules d'oxyhydroxydes de Fe (e.g. Cameron et Liss, 1984 ; Perdue et al., 1976 ; Ingri et al., 2000 ; Pokrovsky et Schott, 2002 ; Catrouillet et al., 2014).

Dans les environnements riches en matière organique, les oxydes de Fe particuliers sont peu nombreux voire inexistantes. Le Fe(III) peut être présent sous trois formes : des nano-oxydes, des petits clusters ou des monomères de Fe liés à la matière organique (e.g. Guénet et al., 2017). Ces petits agrégats de taille colloïdale ont été identifiés dans plusieurs types d'environnements comme dans les zones humides, formés lors des cycles redox (Pokrovsky et al., 2005 ; Dahlqvist et al., 2007 ; Pédrot et al., 2011a ; Guénet et al., 2017) ou lors du dégel du permafrost (Pokrovsky et al., 2011), dans les sol hawaïens (Thompson et al., 2006) ou dans le fleuve Amazone (Allard et al., 2004). La proportion de chaque phase de Fe varie en fonction du pH et du ratio Fe/MO (Buffle et al., 1998 ; Mikutta et Kretzschmar, 2011 ; Karlsson et Persson, 2012).

Dans les zones humides ripariennes, les conditions hydrologiques et climatiques contrôlent la dynamique du battement des nappes d'eaux et génèrent des alternances verticales et horizontales des conditions d'oxydoréduction, à l'échelle saisonnière ou événementielle. Elles jouent ainsi un rôle majeur dans la transformation (via la spéciation des métaux), le transport (via la sorption sur les phases minérales et organiques) et le transfert des métaux dans le continuum sol-zone humide-rivière au gré des mouvements de solutions de sol et d'eaux verticaux et latéraux (e.g. Grybos et al., 2007 ; Al-Sid-Cheikh et al., 2015). Dans les sols des zones humides, en présence de matière organique, selon les conditions hydriques et géochimiques (oxiques, anoxiques,...), et selon les échanges gazeux avec l'atmosphère, des échanges électroniques permettent la réduction ou l'oxydation des certains éléments comme le Fe, Mn ou les NO_3^- , en fonction du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des solutions de sol (Figure 39).

La présence de Fe en solution dans les solutions de sol, associée à des variations de la circulation d'eau, provoque une variation de l'état d'oxydation du Fe. Dans un bassin versant sur socle, trois périodes hydrologiques ont ainsi été identifiées (e.g. Molénat et al., 2008 ; Morel et al., 2009 ; Lambert et al., 2013) :

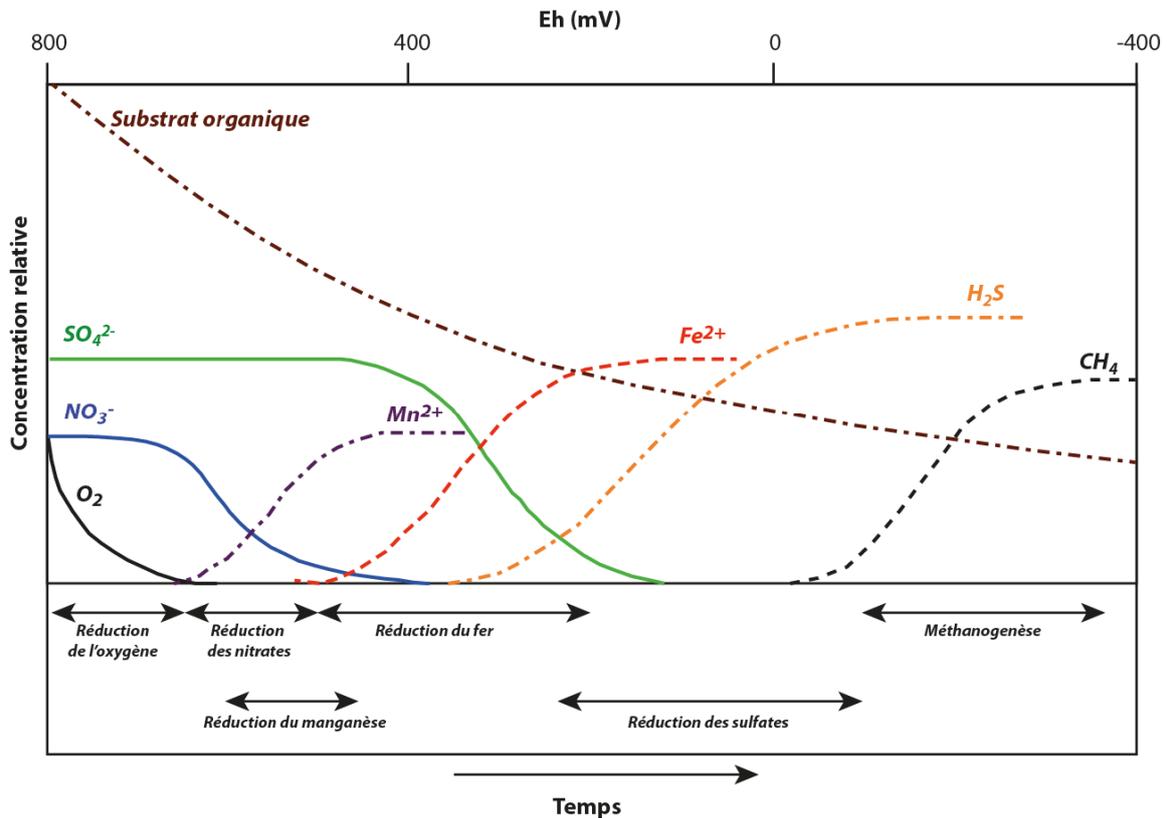


Figure 39: Séquence d'oxydo-réduction dans l'environnement. (d'après Reddy et Delaune, 2008).

- (i) une période de réhumidification des sols après la période estivale, engendrant une montée progressive du niveau de la nappe d'eau souterraine. Cette remontée génère des transferts verticaux des eaux et d'éléments inorganique (métaux...) et organiques (e.g. Lambert et al., 2013, Morel et al., 2009);
- (ii) une phase de saturation en eau des sols et une mise en charge de la nappe des versants, créant des transferts latéraux de solutions de sol. Dans la zone humide, cette saturation en eau est suivie d'une stagnation des mouvements d'eau avec l'arrêt des pluies, engendrant la mise en place de conditions réductrices ;
- (iii) une phase de récession ou d'assèchement progressif des sols générant une baisse progressive du niveau de la nappe et provoquant une ré-oxydation des sols de surface.

Ces trois phases hydrologiques sont donc caractérisées par des flux de matières organiques dissoutes et particulaires, de métaux et d'éléments traces (libres ou complexés) dans la porosité du sol et dans les eaux de surface.

En conditions oxydiques, lorsque le niveau de la nappe d'eau souterraine chute, permettant l'introduction d'O₂ dans les horizons de surface, le Fe est ré-oxydé et précipite, en présence de matière organique (MO) pour former des oxyhydroxydes, et des colloïdes mixtes Fe-MO capables de piéger une grande variété et quantité d'éléments. En conditions réductrices, lorsque la nappe sature les sols de surface, les oxydes de Fe sont dissous et libèrent en solution les éléments traces ou organiques qui leur étaient associés. Ainsi, la dynamique du Fe dans les zones humides est un facteur majeur de contrôle de la contamination des eaux souterraines et des eaux de surface en métaux, et en matière organique (e.g. Grybos et al., 2007, 2009 ; Davranche et al., 2013).

Dans les zones humides, la compréhension des processus de mobilisation des éléments organiques et métalliques s'est basée essentiellement sur des analyses élémentaires ou isotopiques 'classiques' (C, H, N, O, S). L'utilisation des isotopes de métaux, comme les isotopes de Fe, est actuellement en plein essor. Les isotopes de Fe apparaissent comme un outil idéal pour aborder les réactions chimiques tout au long du cycle biogéochimique du Fe, notamment dans les bassins versants (e.g. *Hoefs, 2004*). En effet, la mobilisation (réduction, désorption) et la fixation (sorption, précipitation, oxydation) peuvent engendrer des fractionnements isotopiques de Fe significatifs dans les environnements de surface (*cf reviews de Dauphas et Rouxel 2006; Wiederhold et al., 2015*), avec de forts fractionnements pour les réactions redox ou de la complexation avec des ligands de différentes constantes de liaisons dans les solutions aqueuses (*Polyakov et Mineev, 2000; Bullen et al., 2001; Schauble et al., 2001; Johnson et al., 2002; Teutsch et al., 2005; Escoube et al., 2009*). Ils ont ainsi permis de tracer le transfert et la transformation des composés du Fe pendant l'érosion et la pédogenèse ou lors des transformations redox dans plusieurs types de milieux à partir d'analyses de sols, de charges dissoutes et particulaires des rivières (*Brantley et al. 2001; Fantle et De Paolo, 2004; Bergquist et Boyle, 2006; Ingri et al., 2006; Thompson et al., 2007; Wiederhold et al., 2007; Poitrasson et al., 2008; Kiczka et al., 2011; dos Santos Pinheiro et al., 2013; Ilina et al., 2013*). Par exemple, des analyses totales de sols sous différents climats montrent des signatures $\delta^{56}\text{Fe}$ variant de -0.62 à +0.72‰ (*Emmanuel et al., 2005; Fantle et DePaolo, 2004; Fekiacova et al., 2013; Poitrasson et al., 2008; Thompson et al., 2007; Wiederhold et al., 2007*). Jusqu'à présent, il y a eu un nombre croissant d'études portant sur les isotopes de fer dans les environnements tempérés et semi-arides (*Fantle et DePaolo, 2004; Emmanuel et al., 2005; Wiederhold et al., 2007; Yesavage et al., 2012; Fekiacova et al., 2013*), dans des sols tropicaux (*Thompson et al., 2007; Poitrasson et al., 2008*). Sous un climat chaud et humide (tropical) provoque une érosion et une transformation des sols par érosion chimique (*Horbe et da Costa, 2005*), engendrant la formation de sols latéritiques qui contiennent de grandes quantités de fer oxydées (e.g., *Poitrasson et al., 2008*).

Des fractionnements isotopiques entre les phases particulières (ex: Fe(III) enrichi en ^{56}Fe), et le Fe dissous (ex: Fe(II) enrichi en ^{54}Fe) ont pu être mis en évidence (*Anbar et al., 2005; Crosby et al., 2007; Icopini et al., 2004; Johnson et al., 2008; Beard et al., 2010*). Ainsi, les phases particulières minérales, y compris les oxydes de Fe, sont généralement enrichies en ^{56}Fe , tandis que des phases produites à partir de solutions de sols sont généralement plus enrichies en ^{54}Fe (e.g. *Dideriksen et al., 2008; Escoube et al., 2009; Ingri et al., 2006; Schuth et al., 2015*). Dans les sols, la mobilisation et la transformation de composés de Fe sont associées à la dissolution de phases minérales, à la complexation du Fe par des ligands organiques et des phosphates, et à leur solubilisation dans les solutions de sol (*Zinder et al., 1986; Grybos et al., 2009; Pédrot et al., 2011*). De tels processus peuvent engendrer des fractionnements isotopiques du Fe.

Les isotopes de fer ont déjà été utilisés pour tracer des processus pédogénétiques en utilisant les charges dissoutes et particulaires des cours d'eau (e.g. *Ingri et al., 2006; Ilina et al., 2013*). Le rôle des plantes n'est pas négligé dans le transfert du fer des sols aux cours d'eau, laissant ainsi une signature isotopique spécifique, puisque les différents métabolismes des plantes engendrent des signatures isotopiques contrastées (e.g. *Guelke et von Blankenburg, 2007; Kiczka et al., 2010*).

En effet, plusieurs études ont montré que des colloïdes mixtes Fe-MO de rivières peuvent être enrichis en ^{56}Fe par rapport au ^{54}Fe (i.e. *Schauble et al., 2001; Thompson et al., 2006; Ilina et al., 2013; Escoube et al., 2015; Schuth et al., 2015*). A l'inverse, *Swanner et al. (2015)* ont montré que des colloïdes mixtes Fe-MO, composés d'une matière organique d'origine microbienne, étaient appauvris en ^{56}Fe par rapport à l'oxyde de Fe final. Dans un sol hydromorphe, un fort fractionnement a également

pu être observé entre les différents horizons du sol (*Fekiacova et al., 2013* ; Figure 1). Au regard de la multiplicité des phases porteuses de Fe (Fe lié à la MO, aux oxydes de Fe, aux sulfures...) dans les sols, la discrimination des signatures isotopiques de ces différentes phases demeure cependant encore un 'challenge'.

La matière organique dissoute des sols et des cours d'eau forme des complexes solubles avec les métaux traces. La présence de matière organique peut aussi contrôler la croissance des cristaux d'oxyhydroxydes de Fe dans les sols, en l'inhibant. Les complexes Fe-MO formés influencent la mobilité et le transport des métaux. Les matières organiques présentes complexent les métaux via leurs groupements fonctionnels (principalement des sites carboxyliques, phénoliques). L'influence des sites fonctionnels de la matière organique sur la complexation du Fe est très variable selon leur poids moléculaire (*Guénet et al., 2016*). Cependant, la complexation des métaux favorise leur transport sous forme colloïdale. En ce qui concerne son impact sur le fractionnement isotopique du Fe, *Brantley et al. (2001)* ont montré que les ligands organiques forts pouvaient privilégier les isotopes de Fe léger. Cependant, selon la source du Fe (réduction de goethite par exemple), une absence de fractionnement isotopique a également été constatée (*Brantley et al., 2004*). Les colloïdes de Fe dans des eaux boréales riches en matière organique sont enrichies en Fe « lourd » (*Ilina et al., 2013* ; *Escoube et al., 2015*). Toutes ces dernières études suggèrent que les ligands organiques fractionnent les isotopes de Fe ; ce fractionnement isotopique étant contrôlé par la nature du ligand et l'état d'oxydation du Fe.

Actuellement, peu d'études portant sur les isotopes de fer, en lien avec la présence de matière organique, se sont portées sur des sites uniques de petites tailles pour observer l'évolution temporelle et spatiale des signatures isotopiques, en lien avec les concentrations de fer, ainsi que la spéciation du fer. Ces différents contrôles permettront de mieux caractériser les sources de fer des sols au cours d'eau, ainsi que la spéciation du fer en solution. Le tout permettra de mieux comprendre les différents fractionnements isotopiques entre compartiments du bassin versant.

Un site idéal pour aborder les relations entre le fer et les ligands potentiels (organiques, phosphore,...), et son exportation dans un petit bassin versant est le site expérimental de Kervidiy-Naizin, appartenant à l'ORE Agrhys (SOERE RBV), localisé en Bretagne, sur un socle schisto-granitique, en milieu à dominance agricole. Ce site, suivi chimiquement et hydrologiquement depuis plus de 15 ans, a été la base de la mise en évidence de la formation de colloïdes mixtes riches en Fe et MO (*Dia et al., 2000* ; *Pédrot et al., 2011* ; *Al-Sid-Cheikh et al., 2015*) et de la contribution de matières organiques de diverses origines au cours de l'année (*Lambert et al., 2011 et 2013*). Afin de comprendre l'évolution de la signature isotopique du Fe ($\delta^{56}\text{Fe}$) dans les sols de la zone humide en lien avec l'évolution des conditions redox, nous avons réalisé une expérience préliminaire d'incubation anoxique/oxique d'un échantillon de sol organo-minéral (horizon Ah) de la zone humide de Naizin (*Pierson-Wickmann et al., soumis*).

La signature isotopique $\delta^{56}\text{Fe}$ représente la déviation du rapport $^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$ d'un échantillon par rapport à celui d'une référence (IRMM-14) et s'écrit comme suit : $\delta^{56}\text{Fe} (\text{‰}) = [(^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{échantillon}} / (^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe})_{\text{IRMM14}} - 1] \times 10^3$. Les roches non altérées ont une valeur moyenne de $\delta^{56}\text{Fe}$ de 0.08‰. Des valeurs plus basses, voire négatives, indiquent un enrichissement en isotopes légers. Le suivi de l'isotopie du Fe dans la solution de sol et le sol au cours d'un cycle redox montre un enrichissement de la solution de sol en ^{54}Fe en lien avec l'augmentation du Fe(II) produit en condition anoxique. En condition réductrice, le Fe(II) est fortement complexé au COD qui le maintient en solution et empêche toute réabsorption ou précipitation. En période oxydante, sous la pression de l'augmentation des concentrations en O_2 , le Fe précipite, entraînant avec lui une partie de la matière organique dissoute. La solution s'appauvrit alors en ^{54}Fe mais ne re-atteint pas sa composition isotopique initiale. Le sol

s'enrichit en conséquence en ^{54}Fe provoquant une légère chute de sa composition isotopique. Cependant, aucune étude de terrain n'a noté que la succession de cycles redox pouvait enrichir le sol en ^{54}Fe . Ces résultats suggèrent donc qu'avant sa précipitation, en système ouvert (terrain), le ^{54}Fe produit en période de réduction serait éliminé de la solution de sol. Les mécanismes opérant restent donc à être élucidés via une étude détaillée de terrain. Plus globalement, la formation des sols et les processus opérant et impliquant la matière organique et les métaux restent encore mal connus.

L'objectif de mon projet est donc de mettre en évidence les principaux processus impliqués dans la biogéochimie du fer et son impact sur le transfert de matières organiques et minérales au cours de la formation des sols de zone humide en lien avec les variations hydrologiques à court terme (échelle annuelle) dans un bassin versant de tête. Pour aborder cet objectif, les variations spatiales et temporelles isotopiques des composés de Fe dans les sols et les solutions de sol d'une zone humide pendant au moins deux années hydrologiques seront caractérisées à l'aide de divers dispositifs de terrain et des expérimentations en laboratoire. L'étude comportera trois axes basés sur les études de terrain visant à : a) identifier les variabilités spatiales et temporelles de la composition isotopique en Fe des sols et solutions de sol selon un continuum sol-zone humide-rivière ; b) identifier l'effet des événements pluvieux (crues) sur la composition et la spéciation du Fe des solutions de sol jusqu'au cours d'eau et c) identifier les compositions isotopiques des produits d'oxydation dans une zone humide après des cycles redox pluri-annuels.

Une illustration de la problématique de ce projet peut être résumée sur la Figure 40 et la Figure 41.

Ce projet se décline en 3 parties selon le tryptique classique : (i) le terrain, (ii) les expérimentations en laboratoire et sur le terrain et (iii) l'approche théorique par la modélisation. Ce tryptique observations – expérimentations – modélisations sera le socle de ce projet pour ces futures années.

La philosophie suivie pour ce projet sera simple en soi. En plus de déterminer des données isotopiques de fer (et de carbone), d'autres données seront acquises et exploitées afin de les intégrer dans un schéma global d'interprétation :

- (i) *les paramètres analytiques (T, Eh, pH,...)*
- (ii) *La détermination des conditions du fractionnement isotopique à l'équilibre et cinétiques, afin de d'interpréter au mieux les données de terrain et d'expérimentation.*
- (iii) *Le bilan de masse du Fe (autres métaux) pour comprendre comment le fractionnement isotopique peut affecter les autres réservoirs possibles de fer du système étudié sur le terrain et en laboratoire.*
- (iv) *La combinaison des signatures isotopiques avec des données additionnelles, telles que les techniques spectroscopiques, des modèles, des extractions,... pour comprendre la spéciation et le devenir des métaux dans les échantillons.*

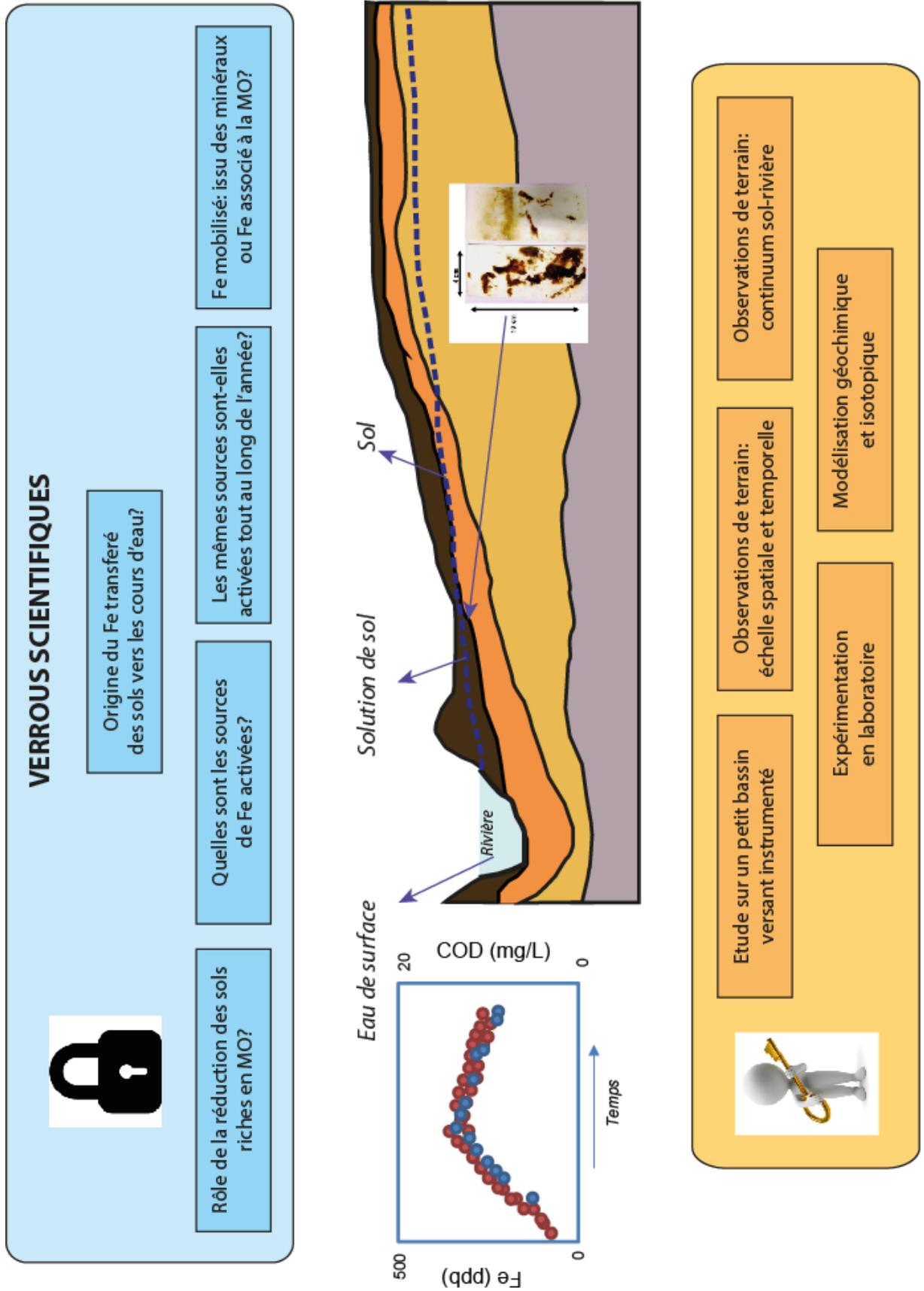


Figure 40: Schématisation des objectifs du projet.

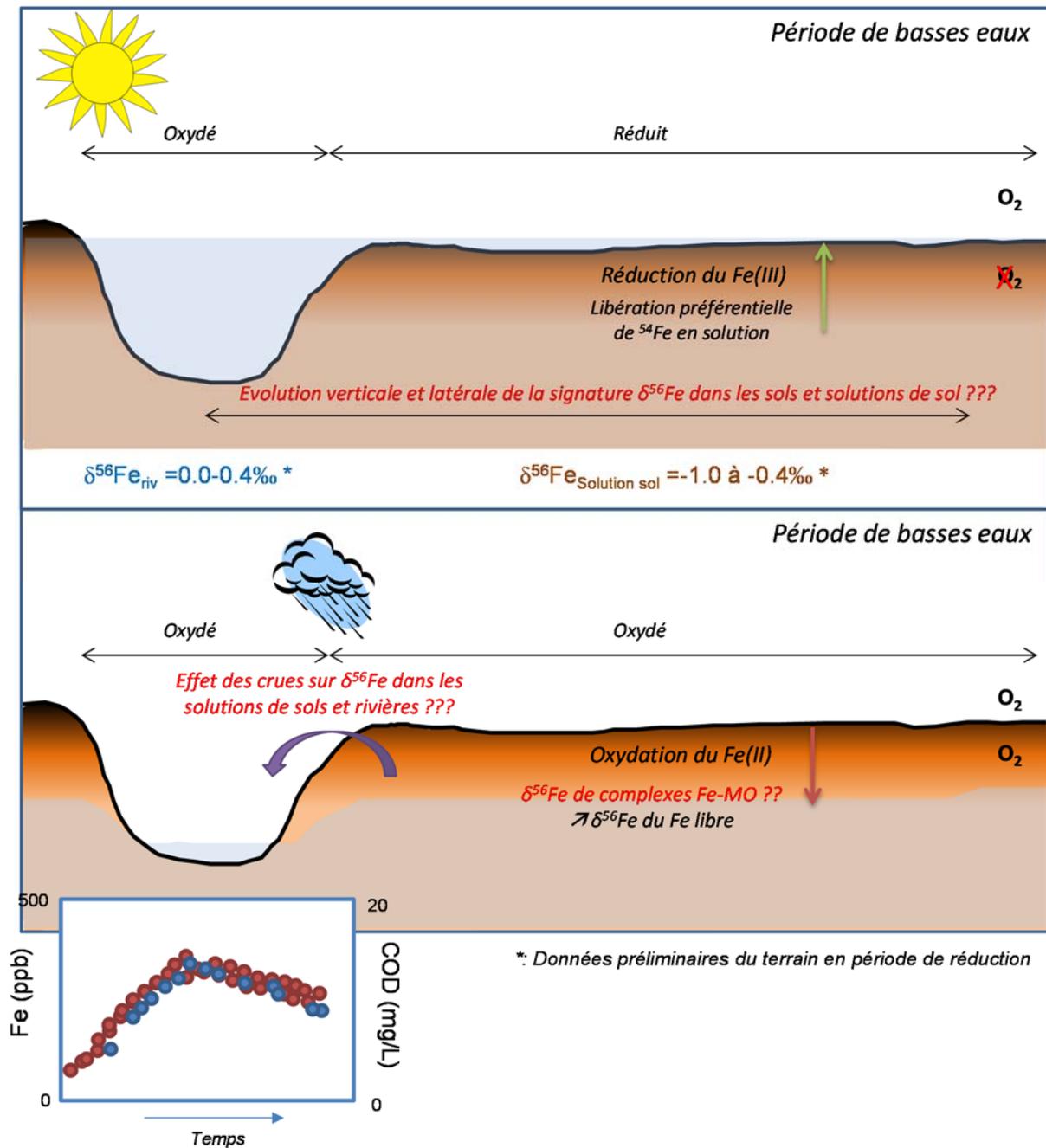


Figure 41: Illustration des phases de terrain.

B. Données de terrain

Trois axes peuvent donc être développés basés au départ sur les observations de terrain :

(i) Identification *in-situ* de la variabilité saisonnière de la signature isotopique du Fe des horizons de sol, des solutions de sol selon un transect zone humide-berges-ruisseau et des eaux du ruisseau.

Hypothèse : les différents colloïdes formés dans les solutions de sol ont une signature isotopique de fer distincte de celle du sol, qui renseigne sur leur nature (types de complexes), leur recyclage et donc leur dynamique à l'interface sol/eau, en lien avec les paramètres physico-chimiques des solutions.

Les sols de zone humide de Kervidy-Naizin montrent une variabilité de la composition isotopique de fer et de sa concentration, comme cela a été montré par *Fekiacova et al. (2013)*, montrant l'effet direct de l'évolution des conditions redox avec la profondeur (Figure 42).

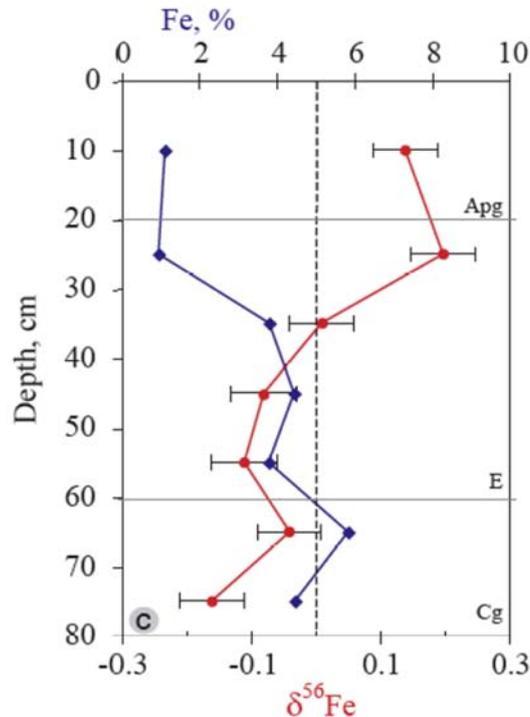


Figure 42 : - Evolution de la concentration en Fe (bleu) et de la composition isotopique en Fe (rouge) dans les différents horizons d'un sol hydromorphe de la zone humide du Mercy du bassin versant de Kervidy-Naizin (d'après *Fekiacova et al., 2013*) [Apg : horizon humifère labouré avec des signes rédoxiques ; E : Horizon éluvial ; Cg : horizon minéral avec des signes rédoxiques].

Dans les sols de zones humides, les horizons de sols de surface sont enrichis en isotopes lourds. Ceci est directement lié aux conditions redox en présence de matière organique et à une perte de fer (*Akerman et al., 2014 ; Thompson et al., 2007*). Les conditions redox induites par les conditions hydriques des sols peuvent engendrer la dissolution réductrice des minéraux riches en fer, ainsi que la mobilité latérale préférentielle du fer, qui peut fractionner isotopiquement (*Thompson et al., 2007*). C'est pourquoi, des prélèvements latéraux des sols par rapport au cours d'eau ont été effectués et seront renouvelés l'année suivante afin de mettre en évidence s'il existe un fractionnement isotopique selon la position des sols par rapport au cours d'eau.

(ii) Identification des précipités porteurs de fer formés in situ et de leur composition isotopique en fer.

Hypothèse : au gré des conditions redox dans le sol, des précipités d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de solides riches en fer et MO peuvent être récoltés in situ. Ils nous informeront sur les relations entre Fe et MO, et ils présenteront sans doute des variations de $\delta^{56}\text{Fe}$ selon leur composition.

Cette deuxième étape s'attachera à déterminer la composition isotopique des solides riches en Fe formés après réoxydation de la solution de sol réduite lorsque le niveau de la nappe chute. Les produits de la réoxydation seront récoltés à l'aide d'un système expérimental consistant en une plaque de téflon hydrophobe (Figure 43). La composition géochimique et minéralogique de ces solides a d'ores et déjà été caractérisée. Ils sont composés à 75% de MO, 9% de Fe et enrichis en certains métaux/metalloïdes tels que l'As ou le Cr (*Al-Sid Cheikh et al., 2015*). Il serait extrêmement intéressant

de savoir si cette variation de la spéciation du Fe dans ces produits pourrait se traduire par différentes signatures isotopiques. La composition isotopique de fer des solides précipités *in situ* sera également comparée à celle des solutions de sol et des sols étudiées précédemment. Cet axe nous donnera donc des informations sur les mécanismes d'immobilisation du fer, par voie oxydante, dans les sols (Rouxel *et al.*, 2008).

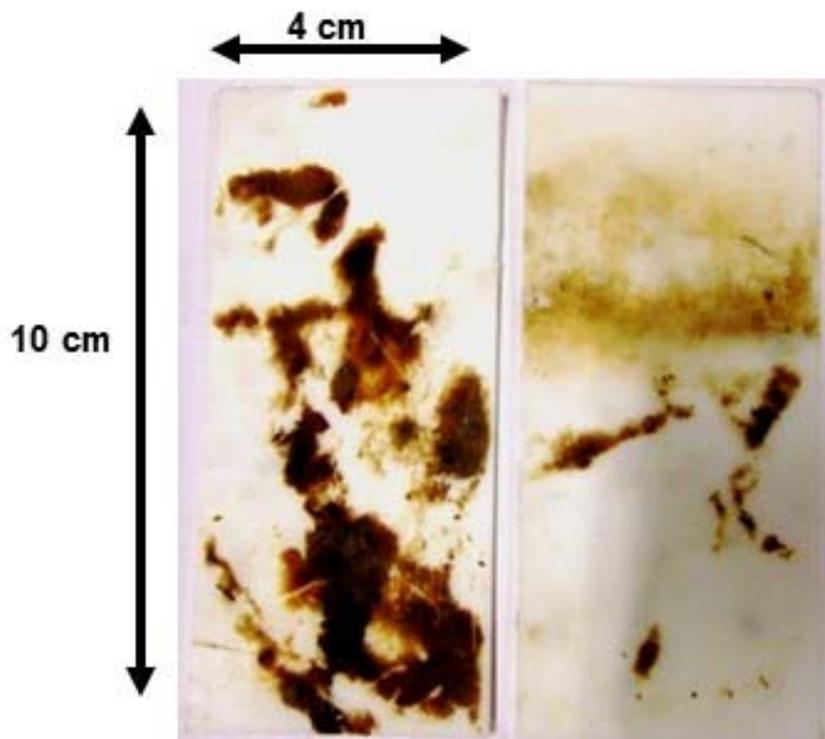


Figure 43: Plaque de Téflon permettant l'échantillonnage des oxydes de Fe(III) précipités suite à la réoxydation de la solution de sol.

De tels produits d'oxydation des sols de zones humides, formés à partir de l'oxydation des solutions de sols produite en période de hautes eaux a permis de montrer la présence de nano-oxydes de fer dont la nature et la distribution était contrôlée par la matière organique (Al-Sid-Cheikh *et al.*, 2015 ; Guénet *et al.*, 2016).

Actuellement, une dizaine de plaques de téflon sont implantées sur le site de la zone humide de Naizin à des distances variables du cours pour tester l'existence d'un front d'oxydation dans la zone humide latéralement au cours d'eau, et si des différences dans la nature des oxydes de fer formés, ainsi que dans leur signature $\delta^{56}\text{Fe}$ latéralement depuis le cours d'eau peuvent être mises en évidence.

(iii) Identification de l'importance des crues dans le signal isotopique du Fe des solutions de sols et des eaux du ruisseau.

Hypothèse : les crues exportent la majeure partie du COD dans les cours d'eau au cours de l'année. La composition chimique et isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) de la MO évolue en fonction de la période. La composition chimique et isotopique ($\delta^{56}\text{Fe}$) des colloïdes Fe-MO évoluent-elles aussi au cours de la crue. Quelle est leur signature $\delta^{56}\text{Fe}$?

Les crues participent fortement au déstockage des éléments solubles, colloïdaux et/ou particulaires des sols et donc au renouvellement des solutions au sein des zones humides. Lambert *et al.* (2011) ont montré que les sols de zones humides étaient la source majoritaire de COD (70% du flux total de COD) du ruisseau drainant la zone humide de Naizin-Kervidy. Pendant les crues, de fortes

quantités de colloïdes Fe-MO peuvent être mobilisés au gré des flux d'eau. Ces colloïdes Fe-MO pourraient être enrichis en Fe léger par rapport au sol, et pourraient montrer des signatures $\delta^{56}\text{Fe}$ négatives pendant les crues. Sur notre site d'étude, au regard des premiers résultats obtenus en laboratoire et des premières données disponibles quant au $\delta^{56}\text{Fe}$ des sols (Pierson-Wickmann et al., soumis ; Fekiacova et al. 2013), une variation du fractionnement isotopique de Fe significatif de l'activation de différentes sources (sol de surface, sol profond, ...) ou de différentes formes du Fe pourrait donc être observées. Excepté dans Escoube et al. (2015), jusqu'à présent aucune étude portant sur l'isotopie du fer dans les rivières n'a abordé la variabilité temporelle de la composition isotopique du fer. Considérant les fortes variations isotopiques en fer observées dans les rivières globales, il est actuellement impossible de déterminer une valeur moyenne annuelle des rivières mondiales sans tenir compte de la variabilité temporelle et de la présence de matières organiques dans ces rivières. Cette approche permettra donc d'établir la présence/absence et l'amplitude de variabilité de $\delta^{56}\text{Fe}$ dans un petit bassin versant tempéré.

C. Expérimentation en laboratoire

Hypothèse : l'alternance des conditions redox est un des principaux facteurs de contrôles de la signature isotopique du fer et de la spéciation du fer dans les colloïdes Fe-MO dans les sols.

Le traçage des sources de fer dans des systèmes environnementaux qui peuvent sembler simples est parfois complexe, car certaines sources ont des signatures isotopiques qui se chevauchent. C'est pourquoi l'utilisation de traceurs multidimensionnels, comme le fer, est fondamental pour aborder les liens entre les métaux et la matière organique. L'étude des sols, sur le terrain, et maintenant en expérimentation, nécessitera la combinaison d'extraction séquentielle, et de séparation en taille pour déterminer les sources possibles non seulement spatiales ou temporelles, mais aussi intra-échantillons.

Une deuxième partie de ce projet sera traitée via l'**expérimentation** en laboratoire qui consistera à étudier l'impact de plusieurs oscillations redox sur la dynamique et la composition isotopique du fer d'un sol de zone humide.

Ainsi l'horizon organique (0-10 cm) d'un sol de la zone humide du Mercy sera soumis à un cycle de réduction/oxydation/réduction/oxydation, afin de mimer les alternances redox observées dans le milieu naturel. La réduction sera réalisée sur environ 15 jours, tandis que l'oxydation, plus rapide, sera réalisée sur environ 7 jours, estimations faites à partir des données obtenues au cours de stage d'étudiants au laboratoire (Kerloc'h, 2013 et Demangeat, 2015).

Les attentes de cette expérience : D'après Beard et al. (2003), la dissolution des oxydes de fer en conditions réductrices libère préférentiellement le ^{54}Fe , laissant donc un sol résiduel préférentiellement enrichi en ^{56}Fe . En système ouvert, on peut s'attendre à un appauvrissement en ^{54}Fe , et donc une augmentation du ^{56}Fe du sol pendant l'expérience. En conditions oxydantes, la formation de colloïdes enrichis en ^{56}Fe sera aussi vérifiée à l'aide de l'ultrafiltration sur certains points de prélèvement.

La fraction la plus réactive de la matière organique d'un sol ou d'une solution est majoritairement représentée par les acides humiques et les acides fulviques qui possèdent de grandes quantités de groupements fonctionnels complexants, tels que les sites carboxyliques, phénoliques, thiols ou amines.

Dans les conditions de pH des eaux naturelles (pH 5.5 - 6.5), ces groupements se déprotonent et induisent une charge négative à la matière organique (*Sposito et Weber, 1986; Kim et al., 1990; Tipping et al., 2002*), ce qui permet de complexer le fer, entre autres métaux (*Pokrovsky et al., 2005; Dahlqvist et al., 2007; Karlsson et Persson, 2010; Neubauer et al., 2013*). Comprendre la dynamique des échanges des éléments entre les solutions et les précipités, les liens entre la matière organique et les métaux reste des questions fondamentales dans divers domaines.

Dans les zones humides, les conditions hydriques des sols restent le facteur premier contrôlant tous les processus. Le jeu des précipitations et de l'évapotranspiration sur le bassin versant va permettre la mise en place d'une saturation ou désaturation des sols, ainsi que la pénétration des gaz atmosphériques dans les sols.

Ainsi, une première expérimentation en laboratoire a permis de mettre en suspension un sol de la zone humide de Nazin, et de lui faire mettre en conditions réductrices, puis de le mettre en conditions oxydantes, permettant ainsi la réduction des oxydes de fer, puis le précipitations. Cette expérimentation avait pour but d'étudier la dynamique de la matière organique, mais aussi la réactivité de la signature isotopique du fer (Figure 44 ; Figure 45).

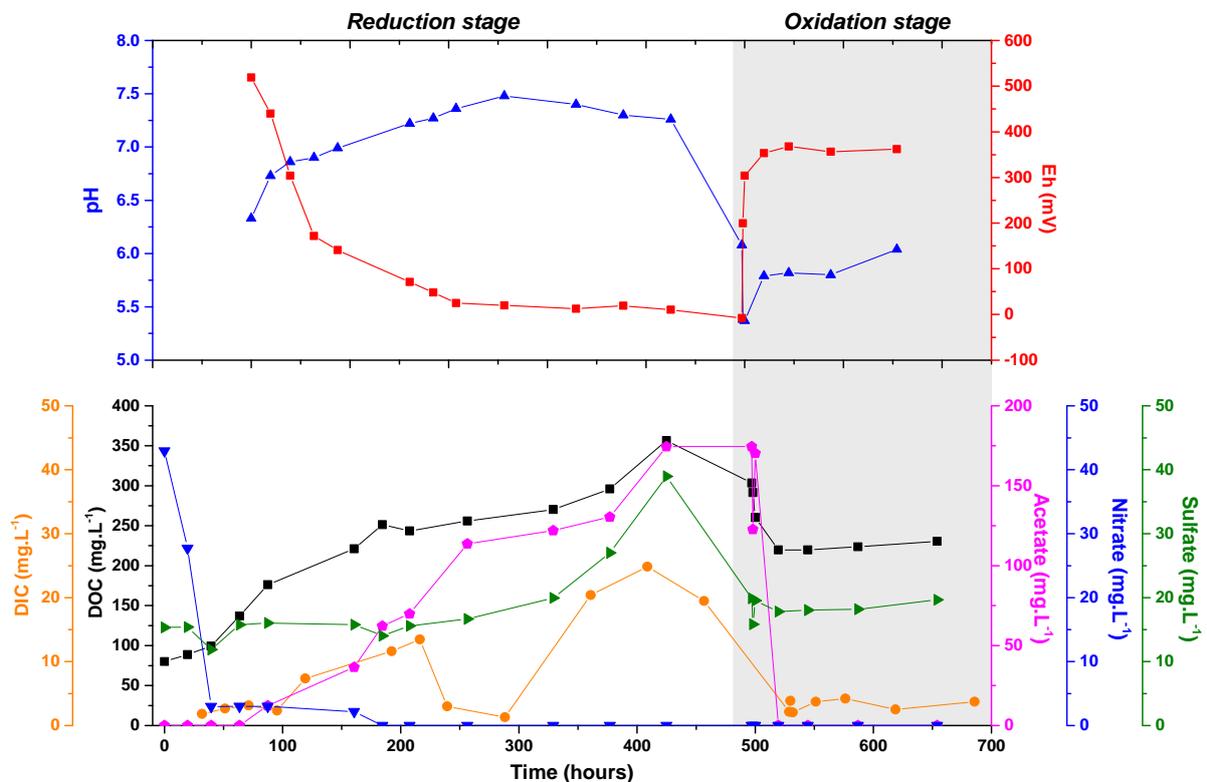


Figure 44: Evolution temporelle de paramètres physico-chimiques (pH, Eh) et chimiques (DIC, COD, acétate, NO_3^- , SO_4^{2-}) d'une solution de sol de zone humide durant des conditions oxydantes, puis durant des conditions réductrices. Figure issue de *Pierson-Wickmann et al. (soumis)*.

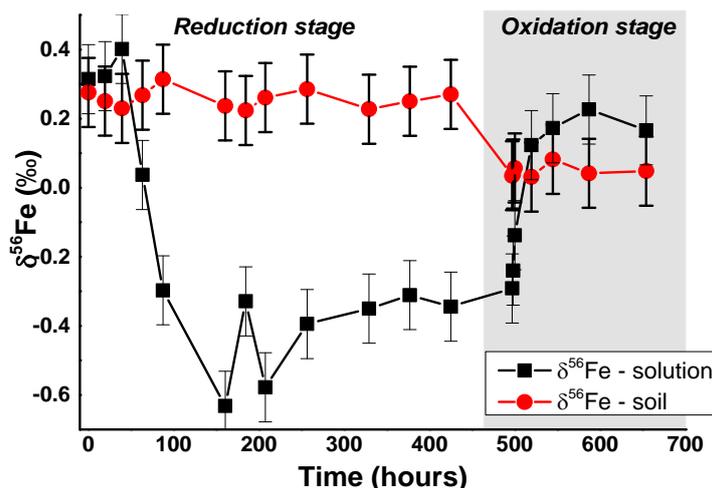


Figure 45: Evolution temporelle de la composition isotopique en fer ($\delta^{56}\text{Fe}$) du sol de zone humide en suspension, en conditions réductrices, puis en conditions oxydantes. Figure issue de Pierson-Wickmann et al. (soumis).

Les produits d'oxydation du fer sont donc formés après une période de réduction des solutions de sol préalablement oxydées. Une période de réduction doit se mettre en place sur le terrain afin de permettre l'instauration de conditions adéquates pour atteindre la réduction des oxydes de fer. Ainsi, lorsque les précipitations diminuent et que l'évapotranspiration augmente, le sol est progressivement désaturé et l'oxygène pénètre à nouveau dans le système. Une des conséquences est la réoxydation du Fe et sa précipitation en présence de fortes quantités de matière organique favorise la formation de nano-objets (Guénet et al., 2016).

En étudiant les solides formés en suspension dans une solution de sol, les différents composants particuliers, colloïdaux, polymériques et solubles ont été identifiés (Guénet et al., 2017), et ont pu être analysés isotopiquement pour le fer (Lotfi Kalaroodi et al., en préparation) (Figure 46). Ainsi les fractions de grosse taille (fractions $>0.2 \mu\text{m}$) sont relativement riches en débris organiques (résidus de plantes), souvent cristaux de fer hérités du sol (e.g. goethite), ainsi qu'en agrégats de nanoparticules de fer de 10 nm. Les fractions fines ($<0.2 \mu\text{m}$) sont quant à elles enrichies en acides humiques et en colloïdes dispersés (fraction $0.2 \mu\text{m} - 30 \text{ kDa}$), ou de petits clusters formés de monomères complexés (fraction $< 30 \text{ kDa}$). Dans la fraction la plus fine ($< 5 \text{ kDa}$), des petits composés organiques issus de l'activité bactérienne dominent largement de très faibles concentrations en fer, présents dans de rares agrégats.

Les signatures isotopiques $\delta^{56}\text{Fe}$ montrent une variation de près de 0.4‰ entre toutes les fractions. La fraction la plus appauvrie en ^{56}Fe est la fraction $0.2 \mu\text{m}-30 \text{ kDa}$ qui est la plus fraction la plus riche en matière organique et en fer. Par ailleurs, il existe aussi une relation négative entre $\delta^{56}\text{Fe}$ et la concentration en Fe de chacune des fractions, mais elle ne suit pas la taille des fractions, ni le rapport Fe/C, comme cela a pu être observé dans des études précédentes (e.g. Ilin et al., 2013). En effet, le manque de relation positive entre $\delta^{56}\text{Fe}$ et COD/Fe semble indiquer que le fer dissous n'est pas seulement associé aux colloïdes organiques dans les différentes fractions.

La formation de complexes en solution et les liaisons des métaux à des groupes fonctionnels représentent une possibilité de fractionnement des isotopes de fer induite par des différences thermodynamiques. Même sans changement des conditions redox, la coordination des complexes avec des ligands peut être assez différente pour induire un fractionnement isotopique des métaux.

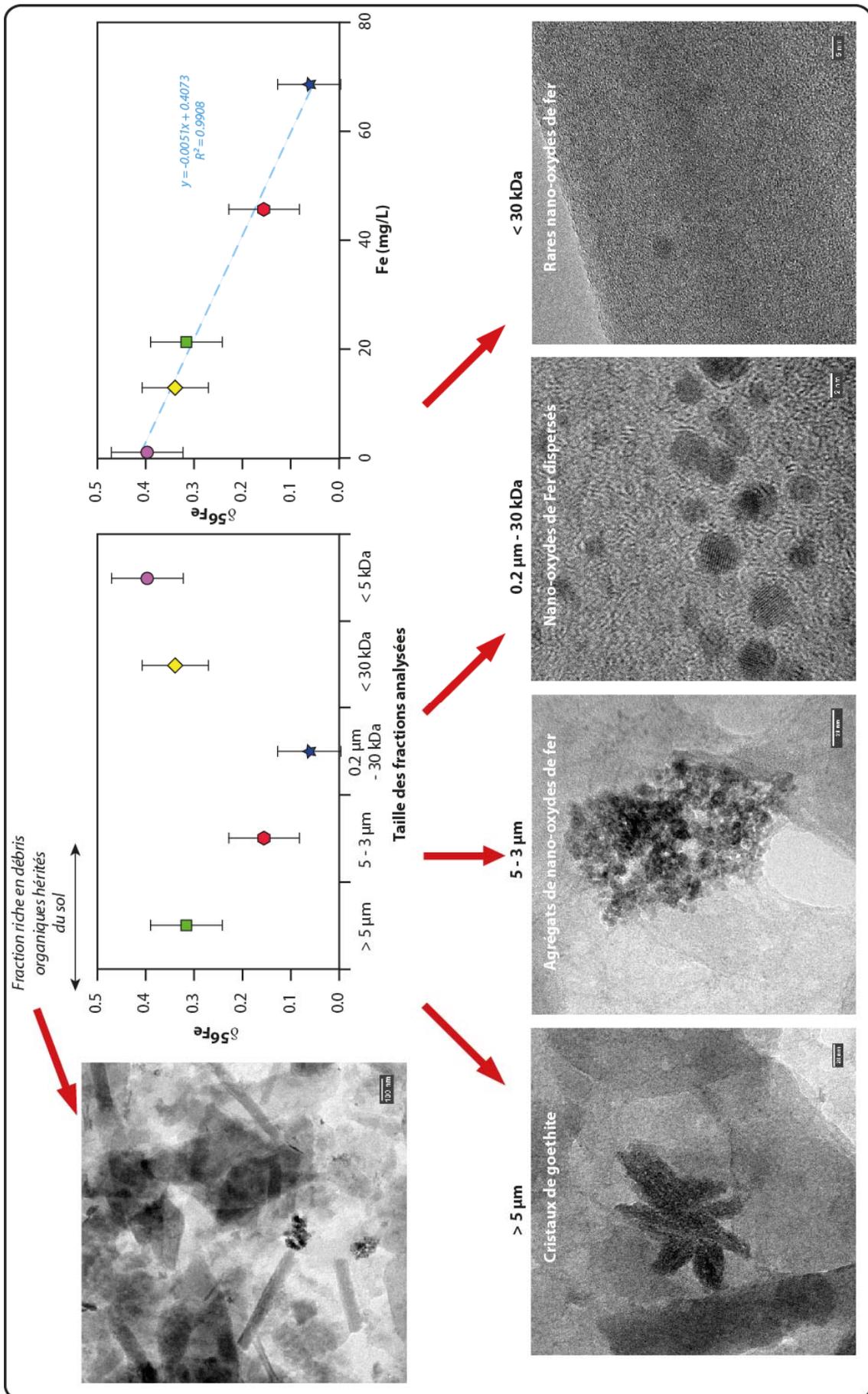


Figure 46: Evolution de la composition isotopique $\delta^{56}\text{Fe}$ des fractions en taille d'un sol de zone humide mis en suspension ayant subi une réduction, puis une oxydation. Images MET de H. Guénet.

De nouvelles expériences peuvent être envisagées pour améliorer les connaissances du système isotopique du fer avec présence (ou absence) de matière organique en tenant du fer originel que le Fe^{III} est isotopiquement plus lourd que Fe^{II} (Johnson *et al.*, 2002 ; Welch *et al.*, 2003). Le fractionnement entre les phases de Fe et organiques reste-t-il constant partant d'un Fe^{II} ou d'un Fe^{III} ?

La combinaison de systèmes expérimentaux en laboratoire ou sur le terrain, de théories, et d'études de terrain afin d'avoir une image la plus juste possible du système au travers différentes situations.

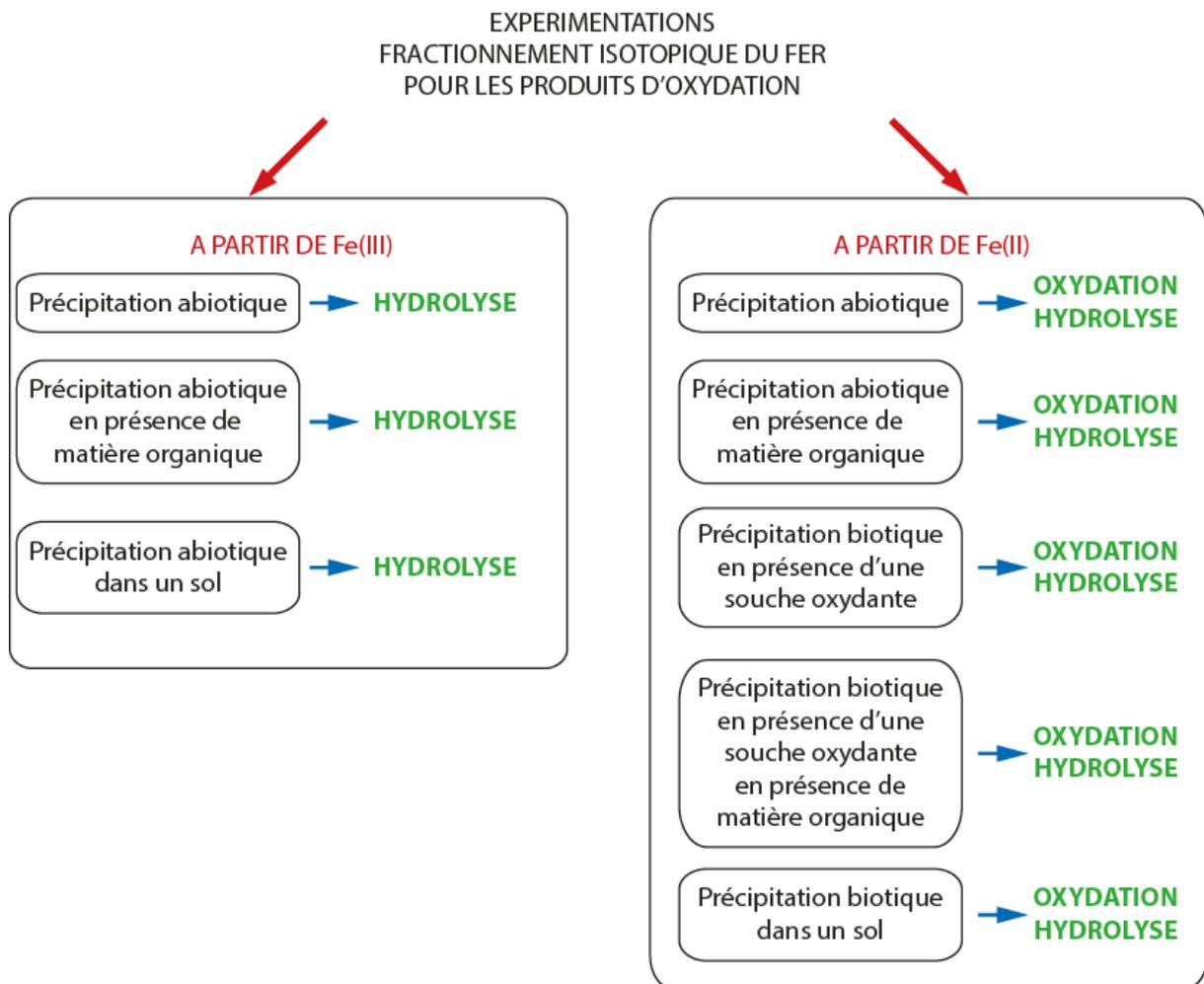


Figure 47: Plan d'expérience envisagé pour déterminer le fractionnement isotopique de fer en relation avec la matière organique.

D. Modélisation

L'évolution spatiale et temporelle de la nature des composés, et de leur signature isotopique en Fe pourra être modélisée en tenant compte des paramètres chimiques et physico-chimiques des solutions de sol.

Il sera aussi primordial de mieux comprendre les mécanismes contrôlant le changement des échanges isotopiques au cours d'un processus (oxydation/réduction), d'un événement (crue), et d'une année hydrologique. Les échanges isotopiques entre les solutions de sol et les produits d'oxydation,

en présence de matière organique, suivent-ils des modèles d'échanges à l'équilibre ou des modèles isotopiques cinétiques ?

Pour appréhender cette partie, nous pourrions donc nous appuyer sur le modèle spécifique à la matière organique PHREEQC-Modèle VI calé pour le Fe^{III} (Marsac et al., 2011) et pour le Fe^{II} (Catrouillet et al., 2015). Des améliorations seront à apporter à ce modèle en tenant compte des produits de solubilité des petits nano-oxydes de fer alors que ceux des gros oxydes de fer sont actuellement utilisés. Cette amélioration pourra être faite grâce à des synthèses de colloïdes de petites tailles et d'étudier leur solubilité en fonction du pH. En parallèle, leur fractionnement isotopique, intégré à PHREEQC, pourra aussi être étudié et couplé à la solubilité et intégré au modèle développé.

Ce modèle sera donc utilisé pour les données expérimentales qui ont été et seront acquises afin de tester les hypothèses des mécanismes géochimiques (et isotopiques) engagés dans la formation des colloïdes et nanoparticules dans les zones humides et les eaux de surface.

De nombreuses études de terrain actuelles ont une forte lacune pour l'isotopie du fer: le suivi de terrain sur du long-terme, et l'étude spatiale systématique. Par ailleurs de nombreuses études se sont déjà focalisées sur les fractionnements isotopiques du fer dans des milieux biotiques et abiotiques sans toujours tenir compte de la spéciation du fer dans les différentes tailles de fractions. Des expérimentations en laboratoire ont pu montrer que les réactions médiées biologiquement, telles que la dissolution réductive extracellulaire de l'hématite (Beard et al., 2003), la dissolution extracellulaire de la ferrihydrite (Beard et Johnson, 1999 ; Beard et al., 2003) ; la photosynthèse anoxique de la ferrihydrite par des bactéries photoautotrophe (Croal et al., 2004), la dissolution de l'hornblende en présence de bactéries (Brantley et al., 2004) présentaient de forts fractionnement isotopique du fer. De même, des processus abiotiques, tels que l'oxydation abiotique du Fe^{II} (Bullen et al., 2001), les échanges isotopiques entre Fe^{II} et Fe^{III} (Skulan et al., 2002 ; Welch et al., 2003), la précipitation de Fe^{III} (Bullen et al., 2001 ; Skulan et al., 2002; Beard et Johnson, 2004; Balci et al., 2006), Fe(III) dissolution (Brantley et al., 2004).

Les enjeux de ce projet

Les verrous scientifiques actuels sur le cycle du Fe restent l'origine du Fe transféré dans les cours d'eau par l'intermédiaire de la réduction de sols riches en MO. Quelles sont les sources de Fe activées ? Les mêmes sources sont-elles actives tout au long de l'année ? Quelles sont les formes du Fe mobilisées ? Le Fe est-il issu des minéraux du sol ou est-ce le Fe associé à la MO ? Si tel est le cas, ces associations Fe/MO sont-elles issues du sol lui-même ou de l'oxydation de la solution de sol produite en période de réduction (Davranche et al. 2011)?

II. Au-delà

Les études des sols et de l'érosion des continents sont essentielles pour déterminer la gamme des signatures isotopiques de fer des produits riches en fer libérés des continents et transférés aux océans (Brantley et al., 2001, 2004; Emmanuel et al., 2005; Thompson et al., 2007; Guelke et al., 2010; Yesavage et al., 2012). De nombreuses études se sont focalisées sur des environnements naturels/non pollués afin de mieux appréhender le rôle du fer dans la chimie des océans et le rôle des continents sur le cycle global du fer, sur des échelles de temps extrêmement longues. Cependant, le caractère

anthropique des environnements actuels doit être pris en compte et être (re)évalué dans les systèmes globaux. En effet, dans le cycle global naturel du fer, le taux de Fe naturel a augmenté de 39% par des apports anthropiques (e.g. [Chen et al., 2014](#)). **Quel est vraiment l'impact des activités anthropiques sur les systématiques isotopiques des métaux (à grande échelle) et sur la chimie des océans?**

Des études récentes ont entrepris cette démarche en s'attaquant à la Seine par exemple ([Chen et al., 2014](#)). Les signatures isotopiques des phases particulières « anthropiques » n'étant pas dissociables de celles des phases « naturelles », seules les signatures des phases dissoutes permettent de tracer les sources de fer et de mettre en évidence les réactions chimiques impliquées. Le fort apport de Fe anthropique par les rivières vers les océans est donc non négligeable et mérite d'être tracé et quantifié. Apparemment seule l'origine des phases dissoutes, lien avec la complexation avec de la matière organique, peut produire de fortes variations isotopiques de fer qui sera transféré des sols aux rivières, et des rivières aux océans. Les activités anthropiques au travers du développement des surfaces agricoles et urbanisées, de la production d'eau potable (traitement des eaux, pompage intense)... peuvent modifier non seulement les apports de matières sur les surfaces drainées, mais aussi les dynamiques hydrologiques de certains environnements. Les zones anthropisées pourront donc avoir un impact non négligeable sur le cycle du fer global, et marin entre autre, qui pourra être tracé isotopiquement. Des petits bassins versants de petites tailles et fortement anthropisés, proches des océans pourront donc être étudiés.

Comme le fer est souvent le témoin de la dynamique du transfert d'autres métaux dans les environnements, d'autres systèmes isotopiques seront envisagés dans l'étude des relations entre la matière organique et les métaux, pendant l'érosion chimique et physique des sols. Une approche multi-isotopique est d'ores et déjà envisagée pour aborder des questions d'érosion plus larges, en étendant les zones d'études à des climats plus variés (tropicaux ou arctiques).

Couplés aux isotopes de fer, les isotopes de cuivre sont aussi d'excellents outils pour tracer les cycles biologiques dans les sols ([Anbar, 2004](#); [Johnson et al., 2004](#); [Dauphas et Rouxel, 2006](#); [Bigalke et al., 2011](#)), les transferts de Fe et Cu en phase dissoute et particulaire pendant l'érosion continentale ([Bermin et al., 2006](#); [Borrok et al., 2008](#); [Vance et al., 2008](#); [Kimball et al., 2009](#); [Radic et al., 2011](#)), et durant la formation des sols et des solutions de sol ([Fantle et DePaolo, 2004](#); [Emmanuel et al., 2005](#); [Thompson et al., 2007](#); [Wiederhold et al., 2007](#); [Poitrasson et al., 2008](#); [Bigalke et al., 2010a, 2011](#); [Mathur et al., 2012](#); [Yesavage et al., 2012](#)) ou l'adsorption de Cu sur des phases minérales ou organiques ([Balistrieri et al., 2008](#); [Pokrovsky et al., 2008](#); [Navarrete et al., 2011](#)). Ces deux systèmes isotopiques peuvent fractionner durant des mécanismes similaires : les transformations redox ([Fantle et DePaolo, 2004](#); [Chapman et al., 2009](#); [Mathur et al., 2012](#)), précipitation, ad/désorption ([Balistrieri et al., 2008](#)), et les processus biologiques ([Mathur et al., 2005](#); [Thompson et al., 2007](#); [Wiederhold et al., 2007](#); [Bigalke et al., 2010b](#); [Kiczka et al., 2011](#); [Yesavage et al., 2012](#)). Comme les variations isotopiques dans les eaux et sols naturels et anthropiques ne sont pas le fait que d'un seul processus ou mécanismes, une approche combinée sera une bonne alternative pour mettre en évidence les principaux processus impliqués dans le transfert des métaux dans des environnements donnés. Le Fe et le Cu étant deux éléments redox-sensibles, ils possèdent des états d'oxydation très mobiles (Fe^{II} et Cu^{II}) isotopiquement différents des espèces non mobiles ([Zhu et al., 2002](#); [Fernandez et Borrok, 2009](#)).

Pour faire un rappel à mes premières études, et d'après études récentes de la littérature, les isotopes du rhénium et de l'osmium peuvent être envisagés pour informer sur la mobilité des métaux traces. Etant des éléments sidérophiles, chalcophiles et organophiles, ce sont des éléments idéaux pour aborder les relations entre les matières organiques, les métaux (nobles) et l'érosion des roches et des sols. Le concept de « respiration géologique » utilisé pour déterminer les quantités de CO_2 émises dans

l'atmosphère par l'oxydation de roches sédimentaires riches en matières organiques fossiles (e.g. Hilton et al., 2014) pourrait aussi être étudié dans les zones humides sous différentes latitudes sur de faibles échelles de temps. Le lessivage de sols riches en matière organique relargage de grandes quantités de matières organiques en solution dans les fleuves, puis aux océans. Comment ces éléments se comportent-ils dans des systèmes actuels de zones humides riches en matières organiques (actuelles) ? Quelle serait la part de contribution des matières organiques actuelles et fossiles dans le transport des métaux, dans le recyclage du carbone et dans la chimie des océans ? De plus, ces éléments n'ont jamais été analysés dans des environnements actuels à une forte fréquence de prélèvement. Une des raisons premières est la faible concentration de Re et Os trouvée dans les roches, les sols et surtout les eaux. Mais voici un beau challenge !

Références bibliographiques

Références citées dans le document

- Åberg G, Jacks G et Hamilton PJ (1989) Weathering rates and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios: an isotopic approach. *J. Hydrol.*, 109, 65–78.
- Åberg G (1995) The use of natural strontium isotopes as tracers in environmental studies. *Water Air Soil Pollut.*, 79, 209–322.
- Åberg G et Jacks G (1987) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a tool in studies of weathering rates. In Proc. “Geochemistry of the Earth Surface and Processes of Mineral Formation” (ed. Y. Tardy) pp. 67–76.
- Agren GI, Hyvönen R et Nilsson T (2007) Are Swedish forest soils sinks or sources for CO_2 - Model analyses based on forest inventory data. *Biogeochemistry*, 82, 217–227.
- Agren GI et Bosatta E (1988) Nitrogen saturation of terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.*, 54, 185–197.
- Aitkenhead JA, Hope D, Billett MF (1999) The relationship between dissolved organic carbon in stream water and soil organic matter pools at different spatial scales. *Hydrol. Process.*, 13, 1289–1302.
- Akerman A, Poitrasson F, Oliva P, Audry S, Prunier J et Braun JJ (2014) The isotopic fingerprint of Fe cycling in an equatorial soil–plant–water system: The Nsimi watershed, South Cameroon. *Chem. Geol.*, 385, 104–116.
- Allard T, Menguy N, Salomon J., Calligaro T, Weber T, Calas GC et Benedetti MFB (2004) Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 3079–3094
- Al-Sid-Cheikh M, Pédrot M, Dia A, Guénet H, Vantelon D, Davranche M, Gruau G et Delhaye T (2015) Interactions between natural organic matter, sulfur, arsenic and iron oxides in re-oxidation compounds within riparian wetlands: NanoSIMS and X-ray adsorption spectroscopy evidences, *Sci. Total Environ.*, 515–516, 118–128.
- Alvarez-Cobelas M, Angeler DG, Sanchez-Carrillo S (2008) Export of nitrogen from catchments: a worldwide analysis. *Environ. Pollut.*, 156, 261–269.
- Alvarez-Cobelas M, Sánchez-Andrés R, Sánchez-Carrillo S et Angeler DG (2010) Nutrient contents and export from streams in semiarid catchments of central Spain. *J. Arid. Environ.*, 74, 933–945.
- Amils R, Gonzales-Toril E, Fernandez-Remollar D, Gomez F, Aguilera A, Rodriguez N, Malki M, Garcia-Moyano A, Fairen A, de la Fuente V et Sanz .L (2007) Extreme environments as Mars terrestrial analogs: the Rio Tinto case. *Planet. Space Sci.*, 55, 370–381.
- Amiotte-Suchet PA, Probst J-L et Ludwig W (2003) Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for the atmospheric/soil CO_2 uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochem. Cycles*, 17.
- Amiotte-Suchet P, Probst A et Probst JL (1995) Influence of acid rain on CO_2 consumption by rock weathering: Local and global scales. *Water Air Soil Pollut.*, 85, 1563–1568.
- Anbar AD, Jarzecki AA et Spiro TG (2005) Theoretical investigation of iron isotope fractionation between $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$: implications for iron stable isotope geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 825–837.
- Anbar AD (2004) Iron stable isotopes: beyond biosignatures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 217, 223–236.
- Anderson SP, von Blanckenburg F et White AF (2007). Physical and chemical controls on the critical zone. *Elements*, 3, 315–319.
- Aquilina L, Poszwa A, Walter C, Vergnaud V, Pierson-Wickmann AC et Ruiz L (2012) Long-term effects of high nitrogen loads on cation and carbon riverine export in agricultural catchments. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 9447–9455.
- Armbruster M, Abiy M et Feger KH (2003) The biogeochemistry of two forested catchments in the Black Forest and the eastern Ore Mountains (Germany). *Biogeochemistry*, 65, 341–368.
- Ashley GM (1998) Where are we headed? “Soft” rock research into the new millennium. *Geo Soc Am Ab/Pro* 30, A-148.
- Aubert D, Stille P, Probst A et del Nero M (2002) Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 19, 3339–3350.
- Aubert AH, Mérot P et Gascuel-Oudou C (2015) Temporal patterns of water quality: Decadal high-frequency data-driven analysis from an hydrological observatory under agricultural land-use. *Houille Blanche*, 6, 5–11.
- Aubert AH (2013) Analyse des motifs temporels d’une chronique décennale haute-fréquence de qualité de l’eau dans un observatoire agro-hydrologique. Thèse, Université Agrocampus Ouest. 160 p.
- Aucour AM, France-Lanord C, Padoja K, Pierson-Wickmann AC et Sheppard SMF (2006) Fluxes and sources of particulate organic carbon in the Ganga-Brahmaputra river system, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB2006.
- Aufdenkampe A K, Mayorga E, Raymond PA, Melack JM, Doney SC, Alin SR, Aalto RE et Yoo K (2011), Riverine coupling of biogeochemical cycles between land, oceans, and atmosphere, *Front. Ecol. Environ.*, 9, 53–60.
- Aumont O, Orr JC, Monfray P, Ludwig W, Amiotte-Suchet P et Probst JL (2001) Riverine-driven interhemispheric transport of carbon. *Global Biogeochem. Cycles*, 15, 393–405.
- Baker A, Cumberland S et Hudson N (2008) Dissolved and total organic and inorganic carbon in some British rivers. *Area*, 40, 117–127.
- Balci N, Bullen TD, Witte-Lien K, Shanks WC, Motelica M et Mandernack KW (2006) Iron isotope fractionation during microbially stimulated Fe(II) oxidation and Fe(III) precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 622–639.
- Balistrieri LS, Borrok DM, Wanty RB et Ridley WI (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 311–328.
- Barak P, Jobe BO, Krueger AR, Peterson LA et Laird DA (1997) Effects of long-term soil acidification due to nitrogen fertilizer inputs in Wisconsin. *Plant soil*, 197, 61–69.
- Barnes RT et Raymond PA (2009) The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chem. Geol.*, 266, 318–327.
- Battin TJ, Luyssaert S, Kaplan LA, Aufdenkampe AK, Richter A et Tranvik LJ (2009) The boundless carbon cycle. *Nat. Geosci.*, 2, 598–600.

- Beard BL, Johnson CM, Skulan JL, Neelson KH, Cox L et Sun H (2003) Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe. *Chem. Geol.*, 285, 87-117.
- Beard BL, Handler RM, Scherer MM, Wu L, Czaja AD, Heimann A et Johnson CM (2010) Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 295, 241-250.
- Beard BL et Johnson CM (1999) High precision iron isotope measurements of terrestrial and lunar materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 1653-1660.
- Beard B et Johnson C (2004) Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other planetary bodies, in Johnson, C., Beard, B., and Albarède, F., eds., *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*: Washington, D.C., Mineralogical Society of America and Geochemical Society Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 55, p. 319-357.
- Bellamy PH, Loveland PJ, Bradley RI, Lark RM et Kirk GJD (2005) Carbon losses from all soils across England and Wales 1978-2003, *Nature*, 437, 245-248.
- Bergquist BA et Boyle EA (2006) Iron isotopes in the Amazon River system: weathering and transport signatures. *Earth Planet. Sci Lett.*, 248, 54-68.
- Bermin J, Vance D, Archer C et Statham PJ (2006) The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chem. Geol.*, 226, 280-297.
- Berner R, Lasaga A et Garrels R (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 millions years. *Amer. J. Sci.*, 283, 641-683.
- Berner RA et Caldeira K (1997) The need for mass balance and feedback in the geochemical carbon cycle. *Geology*, 25, 955-956.
- Berner RA (1991) A model for atmospheric CO₂ over Phanerozoic time: *Am. J. Sci.*, 291, 339-376.
- Bickle MJ, Harris NBW, Bunbury JM, Chapman HJ, Fairchild IJ et Ahmad T (2001) Controls on the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios of carbonates in the Garhwal Himalaya, headwaters of the Ganges. *J. Geol.*, 109, 737-753.
- Bickle MJ (1996) Metamorphic decarbonation, silicate weathering and the longterm carbon cycle. *Terra Nova*, 8, 270-276.
- Bigalke M, Weyer S, Kobza J et Wilcke W (2010a) Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 6801-6813.
- Bigalke M, Weyer S et Wilcke W (2010b) Stable Copper Isotopes: A Novel Tool to Trace Copper Behavior in Hydromorphic Soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 74, 60-73.
- Bigalke M, Weyer S et Wilcke W (2011) Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 3119-3134.
- Bird MI, Fyfe WS, Pinheiro-Dick D et Chivas AR (1992) Carbon isotope indicators of catchment vegetation in the Brazilian Amazon. *Global Biogeochemical Cycles*, 6, 293-306.
- Bird MI, Giresse P et Ngos S (1998) A seasonal cycle in the carbonisotope composition of organic carbon in the Sanaga River, Cameroon. *Limnol. Oceanogr.*, 43, 143-146.
- Bird MI, Robinson RAJ, Win O, Maung Aye M, Lu XX, Higgitt DL, Swe A, Tun T, Lhaing Win S, Sandar Aye K, Mi Mi Win K et Hoey TB (2008) A preliminary estimate of organic carbon transport by the Ayeyarwady (Irrawaddy) and Thanlwin (Salween) Rivers of Myanmar. *Quatern. Int.*, 186, 113-122.
- Blum JD, Klaua A, Nezat CA, Driscoll CT, Johnson CE, Siccama TG, Eager C, Fahey TJ et Likens GE (2002) Mycorrhizal weathering of apatite as an important calcium source in base-poor forest ecosystems. *Nature*, 417, 729-731.
- Blum JD, Gazis CA, Jacobson AD et Chamberlain CP (1998) Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline Series. *Geology*, 26, 411-414.
- Böhlke JK et Horan M (2000) Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Appl. Geochem.* 15, 599-609.
- Borrok DM, Nimick DA, Wanty RB et Ridley WI (2008) Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 329-344.
- Boyd CE, Tucker CS et Somridhivej B et al., (2016) Alkalinity and Hardness: Critical but Elusive Concepts in Aquaculture. *World Aquacult. Soc.*, 47, 6-41.
- Boyer EW, Hornberger GM, Bencala KE et McKnight DM (1996) Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment, *Ecol. Modell.*, 86, 183-186.
- Brantley SL, Liermann L et Bullen T (2001) Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids, *Geology*, 29, 535-538.
- Brantley SL, Liermann LJ, Guynn RL, Anbar A, Icopini GA et Barling J (2004) Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 3189-3204.
- Bricker OP, Paces T, Johnson CE et Sverdrup H (1994) Weathering and erosion aspects of small catchment research. In: Moldan, B., Cerny, J. (Eds.), *Biogeochemistry of small catchments: a tool for environmental research*. Wiley, Chichester, England, pp. 85-105.
- Brooks FD, McKnight DM et Bencala KE (1999) The relationship between soil heterotrophic activity, soil dissolved organic carbon (DOC) leachate, and catchment-scale DOC export in headwater catchments. *Water Resour. Res.*, 35, 1895-1902.
- Buffle J, Wilkinson KJ, Stoll S, Filella M et Zhang J (1998) A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2887-2899.
- Bullen TD, Krabbenhoft DP et Kendall C (1996) Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1807-1821.
- Bullen TD, White AF, Childs CW, Vivit DV et Schulz MS (2001) Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature. *Geology*, 29, 699-702.
- Burke WH, Denison RE, Hetherington EA, Koepnick RB, Nelson HF et Otto JB (1982) Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time. *Geology*, 10, 516-519.

- Burton KW, Gannoun A et Parkinson IJ (2010) Climate driven glacial-interglacial variations in the osmium isotope composition of seawater recorded by planktonic foraminifera. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 295, 58-68.
- Burton KW et Vance D (2000) Glacial-interglacial variations in the neodymium isotope composition of seawater in the Bay of Bengal recorded by planktonic foraminifera. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 176, 425–441.
- Cameron AJ et Liss PS (1984) The stabilization of dissolved iron in freshwaters. *Water Res.*, 18, 179-185.
- Catrouillet C, Davranche M, Dia A, Bouhnik-Le Coz M, Marsac R, Pourret O et Gruau G (2014) Geochemical modeling of Fe(II) binding to humic and fulvic acids. *Chem. Geol.*, 372, 109-118.
- Catrouillet C, Davranche M, Dia A, Bouhnik-Le Coz M, Pedrot M, Marsac R, et Gruau G (2015) Thiol groups controls on arsenite binding by organic matter: New experimental and modeling evidence. *J. Colloid Interface Sci.*, 460, 310-320.
- Chabaux F, Riotte J, Clauer N et France-Lanord C (2001) Isotopic tracing of the dissolved U fluxes of Himalayan rivers: Implications for present and past U budgets of the Ganges-Brahmaputra system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 3201-3217.
- Chamberlain T (1899) an attempt to frause a working hypothesis of the cause of glacial periods on an atmospheric basis. *J. Geol.*, 7, 545-584, 667-685, 781-787.
- Chapman JB, Weiss DJ, Shan Y et Lemburger M (2009) Iron isotope fractionation during leaching of granite and basalt by hydrochloric and oxalic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1312–1324.
- Chen JB, Busigny V, Gaillardet J, Louvat P et wang YN (2014) Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 128, 128-143.
- Chesley JT, Quade J et Ruiz J (2000) The Os and Sr isotopic record of Himalayan paleorivers: Himalayan tectonics and influence on ocean chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 179, 115-124.
- Clift PD, Hodges K, Heslop D, Hannigan R, Hoang LV et Calves G (2008) Greater Himalayan exhumation triggered by Early Miocene monsoon intensification. *Nat. Geosci.*, 1, 875–880.
- Clow DW, Mast MA, Bullen TD et Turk JT (1997) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as a tracer of mineral weathering reactions and calcium sources in an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resour. Res.*, 33, 1335–1351.
- Cohen AS, Coe AL, Harding SM et Schwark L (2004) Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO_2 by continental weathering. *Geology*, 32, 157-160.
- Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, McDowell WH, Tranvik LJ, Striegler RG, Duarte CM, Kortelainen P, Downing JA, Middelburg JJ et Melack J (2007) Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10, 171-184.
- Colin C, Turpin L, Bertaux J, Desprairies A et Kissel C (1999) Erosional history of the Himalayan and Burman ranges during the last two glacial-interglacial cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 171, 647-660.
- Collerson KD, Ullman WJ et Torgersen T (1988) Groundwaters with unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the Great Artesian Basin, Australia. *Geology*, 16, 59–63.
- Crichton R (2001). Inorganic biochemistry of iron metabolism: From molecular mechanism to clinical consequences. John Wiley & Sons, Chichester.
- Croal LR, Johnson CM, Beard BL et Newman DK (2004) Iron isotope fractionation by Fe(II)-oxidizing photoautotrophic bacteria. *Geochim Cosmochim Acta*, 68, 1227–1242.
- Crosby HA, Roden EE, Johnson CM et Beard BL (2007) The mechanisms of iron isotope fractionation produced during dissimilatory Fe(III) reduction by *Shewanella putrefaciens* and *Geobacter sulfur-reducens*. *Geobiology*, 5, 169–189.
- Dahlqvist R, Andersson K, Ingri J, Larsson T, Stolpe B et Turner D (2007) Temporal variations of colloidal carrier phases and associated trace elements in a boreal river. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 5339-5354.
- Dalai TK et Ravizza G (2006) Evolution of osmium isotopes and iridium as paleoflux tracers in pelagic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 3928-3942.
- Dalai TK, Singh SK, Trivedi JR et Krishnaswami S (2002) Dissolved rhenium in the Yamuna River system and the Ganges in the Himalaya: role of black shale weathering on the budgets of Re, Os, and U in rivers and CO_2 in the atmosphere, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 29– 43.
- Dalai TK, Suzuki K, Minagawa M et Nozaki Y (2005) Variations in seawater osmium isotope composition since the last glacial maximum: a case study from the Japan Sea. *Chem. Geol.*, 232, 87-98.
- Daniel MHB, Montebelo AA, Bernardes MC, Ometto J, DeCamargo PB, Krusche AV, Ballester MV, Victoria RL et Martinelli LA (2002) Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic and organic carbon, and electrical conductivity of small streams along a gradient of urbanization in the Piracicaba River basin. *Water Air Soil Pollut.*, 136, 189-206.
- Dauphas N et Rouxel O (2006) Mass spectrometry and natural variations of iron isotopes. *Mass Spec. Reviews*, 25, 515-550.
- Davranche M, Dia A, Fakhri M, Nowack B, Gruau G, Ona-Nguema G, Petitjean P, Martin S et Hochreutener R (2013) Organic matter control on the reactivity of Fe(III)-oxyhydroxides and associated As in wetland soils: A kinetic modeling study. *Chem. Geol.*, 335, 24-35.
- Davranche M, Grybos M, Gruau G, Pédrot M et Dia A (2011) Rare earth element patterns : a tool to identify trace metal sources during wetland soil reduction, *Chem. Geol.*, 284, 127-137.
- Dawson J et Smith P (2007) Carbon losses from soil and its consequences for land-use management. *Sci. Total Env.*, 382, 165-190.
- Demangeat E (2015) Spéciation de l'As dans les zones humides en période de hautes eaux : impact sur la mobilité de l'As. Rapport de Master 2. La Salle Beauvais.
- Derry L, Pett-Ridge J, Kurtz A et Troester J (2006) Ge/Si and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tracers of weathering reactions and hydrologic pathways in a tropical granitoid system. *J. Geochem. Explor.*, 88, 271–274.
- Dia A, Gruau G, Olivie-Lauquet G, Riou C, Molenat J et Curmi P (2000) The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 4131–4151.

- Dideriksen K, Baker JA et Stipp SLS (2008) Equilibrium Fe isotope fractionation between inorganic aqueous Fe(III) and the siderophore complex, Fe(III)-desferrioxamine B. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 269, 280-290.
- dos Santos Pinheiro GM, Poitrasson F, Sondag F, Vieira LC et Pimentel MM (2013). Iron isotope composition of the suspended matter along depth and lateral profiles in the Amazon River and its tributaries. *J. S. Am. Earth Sci.*, 44, 35-44.
- Drever JI (1988) *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd ed. Prentice Hall, Englewood Cliff, NJ. 437 pp.
- Driscoll CT, Fuller RD et Simone DM (1988) Longitudinal variations in trace metal concentrations in a northern forested ecosystem. *J. Environ. Qual.*, 17, 101-107.
- Driscoll CT, Driscoll KM, Roy KM et Mitchell MJ (2003) Chemical response of lakes in the Adirondack Region of New York to declines in acidic deposition. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2036-2042.
- Driscoll CT, Lawrence GB, Bulger AJ, Butler TJ, Cronan CS, Eager C, Lambert KF, Likens GE, Stoddard JL et Weathers KC (2001) Acidic deposition in the northeastern United States: sources and inputs, ecosystem effects, and management strategies. *Biosciences*, 51, 180-198.
- Du Laing G. (2008) Factors affecting metal accumulation, mobility and availability in intertidal wetlands of the Scheldt estuary (Belgium). Wastewater treatment plant dynamics, and management in constructed and natural wetlands, *Science*, 121.
- Dupré B, Gaillardet J, Rousseau D et Allègre C. J. (1996) Major and trace elements of river-borne material: the Congo basin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1301-1321.
- Ebelmen J (1845) Sur les produits de la décomposition des espèces minérales de la famille des silicates. *Annales des Mines*, 7, 3-66.
- Eckhardt DAV et Stackelberg PE (1995) Relation of ground-water quality to land use on Long Island, New York. *Groundwater*, 33, 1019-1033.
- Ehrlich HL (1996) In *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, New York. 719pp.
- Emmanuel S, Erel Y, Matthews A et Teutsch N (2005). A preliminary mixing model for Fe isotopes in soils. *Chem. Geol.*, 222, 23-34.
- English NB, Quade J, DeCelles PG et Garzzone CN (2000) Geologic control of Sr and major element chemistry in Himalayan Rivers, Nepal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2549-2566.
- Escoube R, Rouxel OJ, Sholkovitz E et Donard OFX (2009) Iron isotope systematics in estuaries: The case of North River, Massachusetts (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4045-4059.
- Escoube R, Rouxel O, Pokrovsky OS, Schroth AW, Holmes RM et Donard OFX (2015) Iron isotope systematics in Arctic rivers, *C. R. Geoscience*, 347, 377-385.
- Eshleman KN et Hemond HF (1985) The role of organic acids in the acid-base status of surface waters at Bickford watershed, Massachusetts. *Water Resour. Res.*, 21, 1503-1510.
- Etchanchu D et Probst J-L (1988) Evolution of the chemical composition of the Garonne river water during the period 1971-1984. *Hydrol. Sci. J.-J. Sci. Hydrol.*, 33, 243-256.
- Evans CD, Monteith DT, Cooper DM (2005) Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Env. Poll.*, 137: 55-71.
- Fantle MS et DePaolo DJ (2004) Iron isotopic fractionation during continental weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 228, 547-562.
- Fekiacova Z, Pichat S, Cornu S et Balesdent J (2013) Inferences from the vertical distribution of Fe isotopic compositions on pedogenetic processes in soils, *Geoderma*, 209-210, 110-118.
- Fenn ME, Poth MA, Aber JD, Baron JS, Bormann BT, Johnson DW, Lemly AD, McNulty SG, Ryan DE, Stottlemeyer R (1998) Nitrogen excess in North American ecosystems: predisposing factors, ecosystem responses, and management strategies. *Ecol. Appl.*, 8, 706-733.
- Fernandez A et Borrok DM (2009) Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chem. Geol.*, 264, 1-12.
- Fernandez IJ, Rustad LE, Norton SA, Kahl JS et Cosby BJ (2003) Experimental acidification causes soil base-cation depletion at the Bear Brook watershed in Maine. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67, 1909-1919.
- Fernandez IJ (1985) Acid deposition and forest soils: Potential impacts and sensitivity. p 223-239. *In* D. Adams, and W. Page (ed.) *Acid deposition*. Plenum, New York.
- Findley S, Pace ML, Lints D, Cole JJ, Caraco NF et Peierls B (1991) Weak coupling of bacterial and algal production in a heterotrophic ecosystem : The Hudson River estuary. *Limnol.Oceanogr.*, 36, 268-278.
- Finlay AJ, Selby D et Gröcke DR (2010) Tracking the Hirnantian glaciation using Os isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 293, 339-348.
- France-Lanord C et Derry LA (1994) $\delta^{13}\text{C}$ of organic carbon in the Bengal Fan: source evolution and transport of C3 and C4 plant carbon to marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4809-4814.
- France-Lanord C et Derry LA (1997) Organic carbon burial forcing of the carbon cycle from himalayan erosion. *Nature*, 390, 65-67.
- Franklyn MT, McNutt RH, Kamineni DC, Gascoyne M et Frape SK (1991) Groundwater $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ values in the Eye-Dashwa Lakes pluton, Canada: evidence for plagioclase-water reaction. *Chem. Geol.*, 86, 111-122.
- Freeman, C., Evans, C.D., Monteith, D.T., Reynolds, B., Fenner, N., 2001. Export of organic carbon from peat soils. *Nature*, 412: 785-785.
- Gaillardet J, Millot R et Dupré B (2003) Chemical denudation rates of the western Canadian orogenic belt: the Stikine terrane. *Chem. Geol.*, 201, 257-279.
- Galy A et France-Lanord C (1999) Weathering processes in the Ganges-Brahmaputra basin and the riverine alkalinity budget. *Chem. Geol.*, 159, 31-60.

- Galy V, France-Lanord C et Lartiges B (2008) Loading and fate of particulate organic carbon from the Himalaya to the Ganga-Brahmaputra. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 1767-1787.
- Ganev S (1992) On the question of the anthropogenic soil acidification in Bulgaria. *Soil Sci. Agrochem. Ecol.*, 27, 5–11.
- Garrels RM et Mackenzie FT (1967) Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. In: Stumm, W. (Ed.), *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems: American Chemical Society Advanced Chemistry Series*, Washington, pp. 222–242.
- Garrels RM et Mackenzie FT (1971) *Evolution of Sedimentary Rocks*. New York, Norton.
- Gaury N, Gruau G, Pierson-Wickmann AC, Jarde E, Brient L, Petitjean P, Henin O et Lengronne M (2008) Pollution de la retenue de Rophemel par les matières organiques et le phosphore. Rapport d'étude, 72p.
- Goddéris Y et Joachimski MM (2004) Global change in the Late Devonian: Modelling the Frasnian-Famennian short-term carbon isotope excursions. *Palaeogeog. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 202, 309-329.
- Goulding KWT et Annis B (1998) Lime, liming and the management of soil acidity. In Proc. no 410, International Fertiliser Society, p. 36. International Fertiliser Society, York, UK.
- Goulding KW et Blake L (1998) Land use, liming and the mobilization of toxic metals. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 67, 135-144.
- Graham MH, Haynes RJ et Meyer JH (2002) Changes in soil chemistry and aggregate stability induced by fertilizer applications, burning and trash retention on a long-term sugarcane experiment in South Africa. *Eur. J. Soil Sci.*, 53, 589–598.
- Grieve IC (1991) A model of dissolved organic carbon concentrations in soil and stream waters. *Hydrol. Process.*, 5, 301–307.
- Grybos M, Davranche M, Gruau G et Petitjean P (2007) Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxides reduction ?, *J. Colloid Interface Sci.*, 314, 490-501.
- Grybos M, Davranche M, Gruau G, Petitjean P et Pédrot M (2009) Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions, *Geoderma*, 154 (2009) 13–19.
- Guelke M, von Blanckenburg F, Schoenberg R, Staubwasser M et Stuetzel H (2010) Determining the stable Fe isotope signature of plant-available iron in soils. *Chem. Geol.*, 277, 269–280.
- Guelke M et von Blanckenburg F (2007) Fractionation of stable iron isotopes in higher plants. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 1896–1901.
- Guénet H, Davranche M, Vantelon D, Pédrot M, Al-Sid-Cheikh M, Dia A et Jestin J (2016) Evidence of organic matter control on As oxidation by iron oxides in riparian wetlands. *Chem. Geol.*, 439, 161-172.
- Guénet H, Davranche M, Vantelon D, Bouhnik-Le Coz M, Jardé E, Pierson-Wickmann AC, Dorcet V, Jestin J (2017) Highlighting the wide variability in arsenic speciation in wetlands: a new insight into the control of the behavior of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 203, 284-302.
- Hamilton PA et Helsel DR (1995) Effects of agriculture on ground-water quality in five regions of the United States. *Groundwater*, 33, 217-226.
- Hedges JI, Ertel JR, Quay PD, Grootes PM, Richey JE, Devol AH, Farwell GW, Schmidt FW et Salati E (1986) Organic carbon-14 in the Amazon River system. *Science*, 231, 1129-1131.
- Hess J, Bende, ML et Schilling JG (1986) Evolution of the ratio of strontium-87 to strontium-86 in seawater from Cretaceous to present. *Science*, 231, 979-984.
- Hilton RG, Gaillardet J, Calmels D et Birck JL (2014) Geological respiration of a mountain belt revealed by the trace element rhenium. *Earth Planet Sci. Lett.*, 403, 27-36.
- Hoefs J 2004. *Stable isotope geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hogan J et Blum J (2002) Tracing hydrologic flowpaths in a small forested watershed using variations in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $[\text{Ca}]/[\text{Sr}]$, $[\text{Ba}]/[\text{Sr}]$, and $\delta^{18}\text{O}$. *Water Resour. Res.*, 39, 1–12.
- Hope D, Billet MF et Cresser MS (1994) A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environ. Pollut.*, 84, 301–324.
- Horbe AMC et da Costa ML (2005) Lateritic crust and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma*, 126, 225-239.
- Hornberger GM, Bencala KE et McKnight D (1994) Hydrological controls on dissolved organic-carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry*, 25, 147–165.
- Humbert G, Jaffrezic A, fovey O, Gruau G et Durand P (2015) Dry-season length and runoff control annual variability in stream DOC dynamics in a small, shallow groundwater-dominated agricultural watershed. *Water Resour. Res.*, 51, 7860-7877.
- Icopini G, Anbar A, Ruebush S, Tien M et Brantley S (2004) Iron isotope fractionation during microbial reduction of iron: the importance of adsorption. *Geology*, 32, 205–208.
- Ilina SM, Poitrasson F, Lapitskiy SA, Alekhin YV, Viers J et Pokrovsky OS (2013) Extreme iron isotope fractionation between colloids and particles of boreal and temperate organic-rich waters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 101, 96-111.
- Inamdar SP et Mitchell MJ (2006) Hydrologic and topographic controls on storm-event exports of dissolved organic carbon (DOC) and nitrate across catchment scales, *Water Resour. Res.*, 42, W03421.
- Inamdar S et Mitchell M (2007) Contributions of riparian and hillslope waters to storm runoff across multiple catchments and storm events in a glaciated forested watershed. *J. Hydrol.*, 341, 116–130.
- Ingri J, Widerlund a, Land M, Gustafsson O, Anderson PS et Öhlander B (2000) Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river: the role of colloidal particles. *Chem. Geol.*, 166, 23-45.
- Ingri J, Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter DC, Widerlund A, Andersson P, Gustafsson Ö, Forsling W et Öhlander B (2006) Iron isotope fractionation in river colloidal matter. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 245, 792-798.
- IPCC (2007) Fourth Assessment Report: Climate Change 2007 (AR4). http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml.
- Islam GMT et Jaman ST (2006) Modelling sediment loads in the Lower Ganges, Bangladesh. Proc. Inst. Civil Eng. : Water Manag., 159, 87-94.
- Jacobson AD, Blum JD et Walter LM (2002) Reconciling the elemental and Sr isotope composition of Himalayan weathering fluxes: insights from the carbonate chemistry of stream waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3417-3429.

- Jaffe LA, Peucker-Ehrenbrink B et Petsch ST (2002) Effects of weathering of black shales on the mobility of rhenium, platinum group elements and organic carbon, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 198, 339-353.
- Jardé E, Gruau G et Mansuy-Huault L (2007) Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochem.*, 22, 1814–1824.
- Jeanneau L, Denis M, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Lambert T, Petitjean P (2015) Sources of dissolved organic matter during storm and inter-storm conditions in a lowland headwater catchment: constraints from high-frequency molecular data, *Biogeosciences*, 12, 4333-4343.
- Johnson TM et DePaolo DJ (1997) Rapid exchange effects on isotope ratios in groundwater systems. 2. Flow investigation using Sr isotope ratios. *Water Resour. Res.*, 33, 197–209.
- Johnson CE, Johnson AH et Siccama TG (1991) Whole tree clear-cutting effects on exchangeable cations and soil acidity. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 502–508.
- Johnson CM, Skulan JK, Beard NJ, Sun H, Nealson KH et Braterman PS (2002) Isotopic fractionation between Fe(III) and Fe(II) in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 195, 141-153.
- Johnson C, Beard B et Albarède F (Eds) (2004) Geochemistry of non-traditional stable isotopes: Washington, D.C., Mineralogical Society of America and Geochemical Society Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 55, 454 p.
- Johnson CM, Beard BL et Roden EE (2008) The iron isotope fingerprints of redox and biogeochemical cycling in modern and ancient Earth. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 36, 457.
- Johnson CE, Litaor MI, Billett MF et Bricker OP (1994) Chemical Weathering in Small Catchments: Climatic and Anthropogenic Influences. John Wiley & Sons Ltd, SCOPE.
- Karlsson T et Persson P (2012) Complexes with aquatic organic matter suppress hydrolysis and precipitation of Fe(III). *Chem. Geol.*, 322-323, 19–27.
- Karlsson T et Persson P (2010) Coordination chemistry and hydrolysis of Fe(III) in a peat humic acid studied by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 30–40.
- Katz A et Bullen TD (1996) The combined use of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and carbon and water isotopes to study the hydrochemical interaction between groundwater and lakewater in mantled karst. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 24, 5075–5087.
- Katz BG, Bricker OP et Kennedy MM (1985) Geochemical mass-balance relationships for selected ions in precipitation and stream water, Cotactin Mountains, Maryland. *Am. J. Sci.*, 285, 931–962.
- Kaushal SS, Duan S, Doody TR, Haq S, Smith RM, Newcomer Johnson TA, Delaney Newcomb K, Gorman J, Bowman N, Mayer PM, Wood KL, Belt KT et Stack WP (2017) Human-accelerated weathering increases salinization, major ions, and alkalization in fresh water across land use. *Appl. Geochem.*, 83, 121-135.
- Kaushal SS, Likens GE, Utz RM, Pace ML, Grese M et Yepsen M (2013) Increased river alkalization in the eastern US. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 10302-10311.
- Kaushal SS, McDowell WH et Wollheim WM (2014) Tracking evolution of urban biogeochemical cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 121, 1-21.
- Keil RG, Mayer LM, Quay PD, Richey PD, Richey JE et Hedges JI (1997) Loss of organic matter from riverine particles in deltas, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1507– 1511.
- Kerloc'h J (2013) Effet d'un cycle redox sur la production et la signature du carbone organique dissous ». Rapport Master 2. Université de Rennes 1.
- Khan MN, Suwa R et Hagihara A (2007) Carbon and nitrogen pools in a mangrove stand of *Kandelia obovata* (S., L.) Yong: vertical distribution in the soil–vegetation system. *Wetl. Ecol. Manag.*, 15, 141–153.
- Kiczka M, Wiederhold JG, Frommer J, Kraemer SM, Bourdon B et Kretzschmar R (2010) Iron isotope fractionation during proton- and ligand-promoted dissolution of primary phyllosilicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 3112–3128.
- Kiczka M, Wiederhold JG, Frommer J, Voegelin A, Kraemer SM, Bourdon B et Kretzschmar R (2011) Iron speciation and isotope fractionation during silicate weathering and soil formation in an alpine glacier forefield chronosequence, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 5559–5573.
- Kim JI, Buckau G, Li GH, Duschner H et Psarros N (1990) Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius J. Anal. Chem.* 338, 245–252.
- Kimball BE, Mathur R, Dohnalkova AC, Wall AJ, Runkel RL et Brantley SL (2009) Copper isotope fractionation in acid mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1247–1263.
- Krishnaswami S, Trivedi JR, Sarin MM, Ramesh R et Sharma KK (1992) Strontium isotopes and rubidium in the Ganga-Brahmaputra river system: Weathering in the Himalaya, fluxes to the Bay of Bengal and contributions to the evolution of oceanic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109, 243-253.
- Kump LR, Brantley SL et Arthur MA (2000) Chemical weathering, atmospheric CO₂, and climate. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 28, 611–667.
- Kump LR et Arthur MA (1997) Global chemical erosion during the Cenozoic: weatherability balances the budgets. In *Tectonic Uplift and Climate Change* (ed. W. F. Ruddiman). Plenum Press, New York, pp. 399–426.
- Kurtz AC, Derry LA et Chadwick OA (2002) Germanium-silicon fractionation in the weathering environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1525–1537.
- Lal R (2003) Soil erosion and the global carbon budget. *Environ. Int.*, 29, 437–450.
- Lambert T (2013) Sources, production et transfert du carbone organique dissous dans les bassins versants élémentaires sur socle : apports des isotopes stables du carbone. Thèse. Université de Rennes. 149 p.
- Lambert T, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Jaffrezic A, Petitjean P, Thibault JN, Jeanneau L (2014) DOC sources and DOC transport pathways in a small headwater catchment as revealed by carbon isotope fluctuation during storm events, *Biogeosciences*, 11, 3043-3056.

- Lambert T, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Jaffrezic A, Petitjean P, Thibault JN, Jeanneau L (2013) Hydrologically driven seasonal changes in the sources and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment, *Water Resour. Res.*, 49, 5792-5803.
- Lambert T, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Thibault JN, Jaffrézic A (2011) Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments, *J. Hydrol.*, 402, 228-238.
- Langmuir D (1996). Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 600 pp.
- Lasaga AC, Soler JM, Ganor J, Burch TE et Nagy KL (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2361-2386.
- Lawlor AJ et Tipping E (2003) Metals in bulk deposition and surface waters at two upland locations in Northern England. *Environ. Pollut.*, 121, 153-168.
- Levasseur S, Birck J-L et Allègre CJ (1998), Direct measurement of femtomoles of osmium and the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio in seawater, *Science*, 282, 272-274.
- Levasseur S, Birck J-L et Allègre CJ (1999) The osmium riverine flux and the oceanic mass balance of osmium. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 174, 7-23.
- Li XH, Wei G, Shao L, Liu Y, Liang X, Jian Z, Sun M et Wang P (2003) Geochemical and Nd isotopic variations in sediments of the South China Sea: a response to Cenozoic tectonism in SE Asia. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 211, 207-220.
- Li Y, Yu S, Strong J et Wang H (2012) Are the biogeochemical cycles of carbon, nitrogen, sulfur, and phosphorus driven by the 'Fell-Fell redox wheel' in dynamic redox environments? *J. Soils Sediments*, 12, 683-693.
- Likens GE, Bormann FH, Pierce RS, Eaton JS, Johnson et NM (1977) Biogeochemistry of a Forested Ecosystem, New-York.
- Likens GE, Driscoll CT, Buso DC, Siccama TG, Johnson CE, Lovett GM, Fahey TJ, Reiners WA, Ryan DF, Martin CW et Bailey SW (1998) The biogeochemistry of calcium at Hubbard Brook. *Biogeochemistry*, 41, 89-173.
- Loux N.T. (1998) An assessment of mercury-species-dependent binding with natural organic carbon, *Chem. Spec. Bioavail.*, 10, 127-136.
- Ludwig W, Amiotte-Suchet P et Probst J-L (1996) River discharges of carbon to the world's oceans: determining local inputs of alkalinity and of dissolved and particulate organic carbon. *C. R. Acad. Sci. Ser. II-A*, 323, 1007-1014.
- Machemer SD et Wildeman TR (1991) Adsorption compared with sulfide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland, *J. Cont. Hydrol.*, 9, 115-131.
- MacKenzie FT, Ver LM, Sabine C, Lane M et Lerman A (1993) C, N, P, S biogeochemical cycles and modeling of global change. In: Wollast R, MacKenzie FT, Chou L (Eds) Interactions of C, N, P, S Biogeochemical Cycles and Global Change. NATO-ASI Ser. I, 4, pp. 1-61.
- Marsac R, Davranche M, Gruau G, Bouhnik-Le Coz M et Dia A (2011) An improved description of the interactions between rare earth elements and humic acids by modeling: PHREEQC-Model VI coupling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 5625-5637.
- Mathur R, Ruiz J, Tittley S, Liermann L, Buss H et Brantley S (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 5233-5246.
- Mathur R, Jin L, Prush V, Paul J, Ebersole C, Fornadel A, Williams JZ et Brantley S (2012) Cu isotopes and concentrations during weathering of black shale of the Marcellus Formation, Huntingdon County, Pennsylvania (USA). *Chem. Geol.*, 304-305, 175-184.
- McDowell WH et Likens GE (1988) Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecol. Monograph*, 58, 177-195.
- McGlynn BL et McDonnell JJ (2003) Role of discrete landscape units in controlling catchment dissolved organic carbon dynamics. *Water Resour. Res.*, 39, 1090.
- Meek K, Derry L, Sparks J et Cathles L (2016) $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, Ca/Sr and Ge/Si ratios as tracers of solute sources and biogeochemical cycling at a temperate forested shale catchment, central Pennsylvania, USA. *Chem. Geol.*, 445, 84-102.
- Megonigal JP, Hines ME et Visscher PT (2004) Anaerobic metabolism: linkages to trace gases and aerobic processes. In Schlesinger WH (Ed) Biogeochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, UK, p. 317-424.
- Meybeck M (2002) Riverine quality at the Anthropocene: propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. *Aquat. Sci.*, 64, 376-393.
- Mikutta C et Kretzschmar R (2011) Spectroscopic Evidence for Ternary Complex Formation between Arsenate and Ferric Iron Complexes of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 9550-9557.
- Miller EK, Blum JD et Friedland AJ (1993) Determination of soil exchangeable-cation loss and weathering rates using Sr isotopes. *Nature*, 362, 438-441.
- Miller KG, Fairbanks RG et Mountain GS (1987) Tertiary oxygen isotope synthesis, sea level history, and continental margin erosion, *Paleoceanography*, 2, 1-19.
- Mitsch WJ, Bernal B, Nahlik AM, Mander U, Zhang L, Anderson CJ, Jørgensen SE et Brix H (2012) Wetlands, carbon, and climate change. *Landscape Ecol.*, 28, 583-597 (2012).
- Mitsch WJ et Gosselink JG (2000) Wetlands. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Moldan B et Černý J (eds.) (1994) SCOPE 51 - Biogeochemistry of Small Catchments. A Tool for Environmental Research. John Wiley and Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto.
- Molénat J, Gascuel-Oudou C, Ruiz L et Gruau G (2008) Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France). *J. Hydrol.*, 348, 363-378.
- Molnar P (2004) Late Cenozoic increase in accumulation rates of terrestrial sediment: how might climate change have affected erosion rates? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 32, 67-89.
- Monteith DT et al. (2007) Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature*, 450: 537-540.
- Morel B, Durand P, Jaffrezic A, Gruau G et Molénat J (2009) Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. *Hydrol. Process.*, 23, 2888-2901.

- Nakano T, Tayasu I, Wada E, Igeta A, Hyodo F et Miura Y (2005) Sulfur and strontium isotope geochemistry of tributary rivers of Lake Biwa: implications for human on the decadal change of lake water quality. *Sci. Total Environ.*, 345, 1–12.
- Navarrete JU, Borrok DM, Viveros M et Ellzey JT (2011) Copper isotope fractionation during surface adsorption and intracellular incorporation by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 784–799.
- Neubauer E, von der Kammer F, Knorr KH, Peiffer S, Reichert M et Hofmann T (2013) Colloid-associated export of arsenic in stream water during stormflow events. *Chem. Geol.*, 352, 81–91.
- Neumann K et Dreiss S (1995) Strontium 87/strontium 86 ratios as tracers in groundwater and surface waters in Mono Basin, California. *Water Resour. Res.*, 31, 3183–3193.
- Oh NH et Raymond PA (2006) Contribution of agricultural liming to riverine bicarbonate export and CO₂ sequestration in the Ohio River basin. *Global Biogeochem. Cycles*, 20.
- Oliva P, Dupré B, Martin F et Viers J (2004) The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidenced. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2223–2244.
- Oliva P, Viers J et Dupré B (2003) Chemical weathering in granitic environments. *Chem. Geol.*, 202, 225–256.
- Oliver L, Harris N, Bickle M, Chapman H, Disel N et Horstwood M (2003) Silicate weathering rates decoupled from the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio of the dissolved load during Himalayan erosion. *Chem. Geol.*, 201, 119–139.
- Oxburgh R, Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, et Hemming S (2007) Climate-correlated variations in seawater Os-187/Os-188 over the past 200,000 yr: Evidence from the Cariaco Basin, Venezuela. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 263, 246–258.
- Oxburgh R (1998) Variations in the osmium isotope composition of sea water over the past 200,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 159, 181–191.
- Paces T (1983) Rate constants of dissolution derived from the measurements of mass balance in hydrological catchments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1855–1863.
- Pacific VJ, Jensco KG et McGlynn BL (2010) Variable flushing mechanisms and landscape structure control stream DOC export during snowmelt in a set of nested catchments. *Biogeochemistry*, 99, 193–211.
- Palmer MR et Edmond JM (1989) The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 92, 11–26.
- Palmer MR et Edmond JM (1992) Controls over the strontium isotope composition of river system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2099–2111.
- Panaget T (2004). L'utilisation des eaux souterraines pour la production d'eau de consommation. Dans : *Colloque Eaux & Rivières de Bretagne*, pages 15–19.
- Parikh SJ et James BR (2012) Soil: The Foundation of Agriculture. *Nature Educ. Knowl.*, 3, 2.
- Paul M, Reisberg L et Vigier N (2009) A new method for analysis of osmium isotopes and concentrations in surface and subsurface water samples. *Chem. Geol.*, 258, 136–144.
- Pédrot M, Dia A et Davranche M (2009) Double pH control on humic substance-borne trace elements distribution in soil waters as inferred from ultrafiltration. *J. Colloid Interface Sci.*, 339, 390–403.
- Pédrot M, Dia A, Le Boudec A, Davranche M, Dia A et Henin O (2011) How does organic matter constrain the nature, size and availability of Fe nanoparticles for biological reduction?, *J. Colloid Interface Sci.*, 359, 75–86.
- Pegram WJ, Krishnaswami S, Ravizza GE et Turekian KK (1992) The record of sea water ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os variation through the Cenozoic. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 113, 569–576.
- Pegram WJ, Esser BK, Krishnaswami K et Turekian KK (1994) The isotopic composition of leachable osmium from river sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 128 (1994) 591–599.
- Perdue EM, Beck KC et Reuter JH (1976) Organic complexes of iron and aluminium in natural waters. *Nature*, 260, 418–420.
- Perrin A-S, Probst A et Probst J-L (2008) Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO₂ uptake at regional and global scales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 3105–3123.
- Pett-Ridge J, Derry L et Barrows J (2009) Ca/Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios as tracers of Ca and Sr cycling in the Rio Icacos watershed, Luquillo Mountains, Puerto Rico. *Chem. Geol.*, 267, 32–45.
- Peucker-Ehrenbrink B, Ravizza G et Hofmann AW (1995) The marine ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os record of the past 80 million years. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 130, 155–167.
- Peucker-Ehrenbrink B et Blum JD (1998) Re-Os isotope systematics and weathering of Precambrian crustal rocks: Implications for the marine osmium isotope record. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 3193–3203.
- Peucker-Ehrenbrink B et Hannigan RE (2000) Effects of black shales weathering on the mobility of rhenium and platinum group elements. *Geology*, 28, 475–478.
- Peucker-Ehrenbrink B et Ravizza G (2000) The marine Os isotope record. *Terra Nova*, 12, 205–219.
- Piccollo A (1994) Interactions between organic pollutants and humic substances in the environment. In : Senesi, N., Miano, T.M. (Eds.), *Humic Substances in the Environment and Implications on Human Health*. Elsevier, Amsterdam.
- Pierson-Wickmann AC, Aquilina L, Martin C, Ruiz L, Molénat J, Jaffrezic A et Gascuel-Oudou C (2009a) High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress. *Chem. Geol.*, 265, 369–380.
- Pierson-Wickmann AC, Aquilina L, Weyer C, Molénat J et Lischeid G (2009b) Acidification processes and soil leaching influenced by agricultural practices revealed by strontium isotopic ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 4688–470.
- Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Jardé E, Gaury N, Briant L, Lengronne M, Crocq A, Helle D, Lambert T (2011) Development of a combined isotopic and mass-balance approach to determine dissolved organic carbon sources in eutrophic reservoirs. *Chemosphere*, 83, 356–366.
- Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, France-Lanord C (2000) The Os isotopic composition of Himalayan river bedloads and bedrocks: importance of black shales. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 176, 203–218.
- Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, France-Lanord C, et Kudrass HR (2001) Os-Sr-Nd results from sediments in the Bay of Bengal: Implications for sediment transport and the marine Os record. *Paleoceanography*, 16, 435–444.

- Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, France-Lanord C (2002a) Impure marbles of the Lesser Himalaya: another source of continental radiogenic osmium, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 204, 203-214.
- Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, France-Lanord C (2002b) Behavior of Re and Os during low-temperature alteration: Results from Himalayan soils and altered black shales, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 1539-1548.
- Poitrasson F, Viers J, Martin F et Braun JJ (2008) Limited iron isotope variations in recent lateritic soils from Nsimi, Cameroon: implications for the global Fe geochemical cycle, *Chem. Geol.*, 253, 54-63.
- Pokrovsky OS, Shirokova LS, Kirpotin SN, Audry S, Viers J et Dupré B (2011) Effect of permafrost thawing on organic carbon and trace element colloidal speciation in the thermokarst lakes of western Siberia. *Biogeosciences*, 8, 565-583.
- Pokrovsky OS, Dupré B et Schott J (2005) Fe–Al–organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis. *Aquat. Geochem.*, 11, 241–278.
- Pokrovsky OS, Viers J, Enmova EE, Kompantseva EI et Freyrier R (2011) Copper isotope fractionation during its interaction with soil and aquatic microorganisms and metal oxy(hydr)oxides: possible structural control. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 1742–1757.
- Pokrovsky OS et Schott J (2002) Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chem. Geol.*, 190, 141-179.
- Polyakov VB et Mineev SD (2000) The use of Mossbauer spectroscopy in stable isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 849–865.
- Poszwa A, Dambrine E, Ferry B, Pollier B et Loubet M (2002) Do deep tree roots provide nutrients to the tropical rainforest? *Biogeochemistry*, 60, 97-118.
- Probst A, El Gh'mari A, Aubert D, Fritz B et McNutt R (2000) Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chem. Geol.*, 170, 203–219.
- Radic A, Lacan F et Murray JW (2011) Iron isotopes in the seawater of the equatorial Pacific Ocean: New constraints for the oceanic iron cycle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 306, 1–10.
- Rauch S, Hemond HF et Peucker-Ehrenbrink B (2004) Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 396-402.
- Ravizza GE, Blusztajn J et Prichard HM (2001), Re-Os systematics and platinum-group element distribution in metalliferous sediments from the Troodos ophiolite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 188, 369-381.
- Ravizza GE et Bothner MH (1996) Osmium isotopes and silver as tracers of anthropogenic metals in sediments from Massachusetts and Cape Cod bays. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 60, 2753-2763.
- Ravizza GE et Esser BK (1993) A possible link between the seawater osmium isotope record and weathering of ancient sedimentary organic matter. *Chem. Geol.*, 107, 255-258.
- Ravizza G et Turekian KK (1989) Application of the ^{187}Re - ^{187}Os system to black shale geochemistry, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 3257-3262.
- Ravizza G (1993) Variations of the $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ ratio of seawater over the past 28 million years inferred from metalliferous carbonates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 118, 335-348.
- Raymo ME, Ruddiman WF et Froelich PN (1988) Influence of late Cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles: *Geology*, 16, 649–653.
- Raymo ME, et Ruddiman WF (1992) Tectonic forcing of late Cenozoic climate. *Nature*, 359, 117–122.
- Raymond, PA et Cole JJ (2003) Increase in the export of alkalinity from North America's largest river. *Science*, 301, 88–91.
- Raymond PA, Oh NH, Turner RE et Broussard W (2008) Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*, 451, 449-452.
- Reddy KR et DeLaune RD (2008) *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*. CRC Press. 770 pp. Boca Raton, FL, USA.
- Reisberg L, France-Lanord C et Pierson-Wickmann AC (1997) Os isotopic compositions of leachates and bulk sediments from the Bengal Fan. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 150, 117-127.
- Richter FM, Rowley DB et DePaolo DJ (1992) Sr isotope evolution of seawater: the role of tectonics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109, 11-23.
- Rouxel O, Sholkovitz E, Charette M et Edwards KJ (2008). Iron isotope fractionation in subterranean estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, 3413-3430.
- Royer TV et David MB (2005) Export of dissolved organic carbon from agricultural streams in Illinois, USA, *Aquatic Sci.*, 67, 465-471.
- Ruddiman WF (2008) *Earth's Climate: Past and Future: 2nd Edition*. New York : W. H. Freeman, 388 pages.
- Sanderman J, Baldock JA et Amundson R (2008) Dissolved organic carbon chemistry and dynamics in contrasting forest and grassland soils, *Biogeochem.*, 89,181–198.
- Sanderman J, Lohse KA, Baldock JA et Amundson R (2009) Linking soils and streams: Sources and chemistry of dissolved organic matter in a small coastal watershed. *Water Resour. Res.*, 45, W03418.
- Sarmiento JL et Sundquist ET (1992) Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide, *Nature*, 356, 598-593.
- Schauble EA, Rossman GR et Taylor Jr. HP (2001) Theoretical estimates of equilibrium Fe-isotope fractionations from vibrational spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 2487–2497.
- Schindler DW (1988) Effects of acid rain on freshwater ecosystems. *Science*, 239, 149–157.
- Schuth S, Hurrass J, Munker C et Mansfeldt T (2015) Redox-dependent fractionation of iron isotopes in suspensions of a groundwater-influenced soil. *Chem. Geol.*, 392, 74-86.
- Semhi K, Amiotte-Suchet P, Clauer N et Probst J-L (2000) Impact of nitrogen fertilizers on the natural weathering-erosion processes and fluvial transport in the Garonne basin. *Appl. Geochem.*, 15, 865–874.

- Shafer M, Overdier JT, Hurley JP, Armstrong D et Webb D (1997) The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (USA). *Chem. Geol.*, 136, 71–97, 1997.
- Singh SK, Trivedi JR et Krishnaswami S (1999) Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya their chronology and role in the $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ evolution of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2381–2392.
- Skjelkvale BL, Stoddard JL et Andersen T (2001) Trends in surface waters acidification in Europe and North America. *Water Air Soil Poll.*, 130, 787–792.
- Skulan JL, Beard BL et Johnson CM (2002) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(III) and hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2995–3015.
- Sposito G et Weber JH (1986) Sorption of trace metals by humic materials in soils and natural waters. *Crit. Rev. Environ. Control*, 16, 193–229.
- Stoddard JL, Jeffries DS, Lukewille A, Clair TA, Dillon PJ, Driscoll CT, Forsius M, Johanessen M, Kahl JS, Kellogg JH, Kemp A, Mannio J, Monteith DT, Murdoch PS, Patrick S, REDsdorf A, Skjelkvåle BL, Stainton MP, Traaen T, van Dam H, Webster KE, Wieting J et Wilander A (1999) Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature*, 401, 575–577.
- Stutter M, Smart R et Cresser M (2002) Calibration of the sodium base cation dominance index of weathering for the River Dee catchment in north-east Scotland. *Appl. Geochem.*, 17, 11–19.
- Sun Z, Zhong Z, Zhou D, Pang X, Huang CC, Chen C, He M et Xu H (2008) Dynamics analysis of the Baiyun Sag in the Pearl River Mouth Basin, North of the South China Sea. *Acta Geol. Sin.*, 82, 73–83.
- Sverdrup H et Warfvinge P (1995) Estimating field weathering rates using laboratory kinetics. In *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, vol. 31 (eds. White AF et Brantley SL). Mineralogical Society of America, pp. 485–539.
- Sverdrup H, Warfvinge P, Blake L et Goulding K (1995) Modelling recent and historic soil data from the Rothamsted Experimental Station, UK using SAFE. *Agric. Ecosyst. Environ.* 53, 161–177.
- Swanner ED, Wu W, Schoenberg R, Byrne J, Michel FM, Pan Y et Kappler A (2015) Fractionation of Fe isotopes during Fe(II) oxidation by a marine photoferrotoph is controlled by the formation of organic Fe-complexes and colloidal Fe fractions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 165, 44–61.
- Taylor SR et McLennan SM (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publication, Carlton, 312 p.
- Teutsch N, von Gunten U, Porcelli D, Cirpka OA et Halliday AN (2005) Adsorption as a cause for iron isotope fractionation in reduced groundwater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 4175–4185.
- Theiling BP, Elrick M et Asmerom Y (2012) Increased continental weathering flux during orbital-scale sea-level highstands: evidence from Nd and O isotope trends in Middle Pennsylvanian cyclic carbonates. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 342, 17–26.
- Thompson A, Chadwick AO, Rancourt DG et Chorover J (2006) Iron oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 1710–1727.
- Thompson A, Ruiz J, Chadwick O, Titus M et Chorover J (2007) Rayleigh fractionation of iron isotopes during pedogenesis along a climate sequence of Hawaiian basalt. *Chem. Geol.*, 238, 72–83.
- Tilman D, Fargione J, Wolff B, D'Antonio C, Dobson A, Howarth R, Schindler D, Schlesinger WH, Simberloff D, Swackhamer D (2001) Forecasting agriculturally driven global environmental change. *Science*, 292, 281–284.
- Tipping E, Rey-Castro C, Bryan SE et Hamilton-Taylor J (2002) Al (III) and Fe (III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3211–3224.
- Tobias C et Boehlke JK (2011) Biological and geochemical controls on diel dissolved inorganic carbon cycling in a low-order agricultural stream: implications for reach scales and beyond. *Chem. Geol.*, 283, 18–30.
- Van Oost K, Quine TA, Govers G, De Gryze S, Six J, Harden JW, Ritchie JC, McCarty GW, Heckrath G, Kosmas C, Giraldez JV, da Silva JRM et Merckx R (2007) The impact of agricultural soil erosion on the global carbon cycle. *Science*, 318, 626–629.
- Vance D, Archer C, Bermin J, Perkins J, Statham PJ, Lohan MC, Ellwood MJ et Mills RA (2008) The copper isotope geochemistry of rivers and the oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 274, 204–213.
- Vitoria L, Otero N, Soler A et Canals A (2004) Fertilizer characterization: isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3254–3262.
- Vitousek PM, Aber JD, Howarth RW, Likens GE, Matson PA, Schindler DW, Schlesinger WH, Tilman GD (1997) Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecol. Appl.*, 7, 737–750.
- Walsh CJ, Roy AH, Feminella JW, Cottingham PD, Groffman PM et Morgan RP (2005) The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *J. North Am. Benthol. Soc.*, 24, 706–723.
- Wang XC, Chen RF et Gardner GB (2004) Sources and transport of dissolved and particulate organic carbon in the Mississippi River estuary and adjacent coastal waters of the northern Gulf of Mexico. *Marine Chem.*, 89, 241–256.
- Wei GJ, Liu Y, Li XH, Shao L et Liang X (2003) Climatic impact on Al, K, Sc and Ti in marine sediments: evidence from ODP Site 1144, South China Sea. *Geochem. J.* 37, 593–602.
- Welch SA, Beard BL, Johnson CM et Braterman PS (2003) Kinetic and equilibrium Fe isotope fractionation between aqueous Fe(II) and Fe(III). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4231–4250.
- West TO et McBride AC (2005) The contribution of agricultural lime to carbon dioxide emissions in the United States: dissolution, transport, and net emissions. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 108, 145–154.
- Wetzel RG (1992) Gradient-dominated ecosystems: Sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems. *Hydrobiologia*, 229, 181–198.
- White AF, Bullen TD, Vivit DV, Schulz MS et Clow DW (1999) The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*; 63, 1939–1953.

- White T, Brantley S, Banwart S, Chorover J, Dietrich W, Derry L, Lohse K, Anderson S, Aufdenkampe A, Bales R, Kumar P, Richter D et McDowell B (2015) The role of critical zone observatories in critical zone science. Dans: *Developments in Earth Surface Processes*. John, R.G., Chris, H. (Eds.), Elsevier, p. 15–78.
- White AF et Blum AE (1995) Effects of climate on chemical weathering in watersheds. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1729–1747.
- Widory D, Kloppmann W, Chery L, Bonnin J, Rochdi H et Guinamant J-L (2004) Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.*, 72, 165–188.
- Wiederhold JG (2015) Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 2606–2624.
- Wiederhold JG, Teutsch N, Halliday AN et Kretzschmar R (2007b) Iron Isotope Fractionation during Pedogenesis in Redoximorphic Soils, *Soil Sci. Soc. America J.*, 71, 1840–1850.
- Williams GA et Turekian KK (2004) The glacial–interglacial variations of seawater osmium isotopes as recorded in Santa Barbara Basin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 379–389.
- Worrall F, Burt TP et Shedden R (2003) Long term records of riverine carbon flux. *Biogeochem.*, 64, 165–178.
- Worrall F, Burt TP et Adamson JK (2004) Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments? *Sci. Total Environ.*, 326, 95–112.
- Yesavage T, Fantle MS, Vervoort J, Mathur R, Jin L, Lierman LJ et Brantley SL (2012) Fe cycling in the Shale Hills critical zone observatory, Pennsylvania: an analysis of biogeochemical weathering and Fe isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 99, 18–38.
- Zachos JC, Stot, LD et Lohmann KC (1994) Evolution of early Cenozoic marine temperatures. *Paleoceanography*, 9:353–387.
- Zanini L, Robertson WD, Ptacek CJ, Schiff SL et Mayer T (1998) Phosphorus characterization in sediments impacted by septic effluent at four sites in central Canada. *J. Contaminant Hydrol.*, 33, 405–429.
- Zedler JB et Kercher S (2005) Wetland resources: status, trends, ecosystem services, and restorability. *Annu. Rev. Environ. Resour.*, 30, 39–74.
- Zhao MY et Zheng YF (2015) The intensity of chemical weathering: Geochemical constraints from marine detrital sediments of Triassic age in South China. *Chem. Geol.*, 391, 111–122.
- Zhu XK, Guo Y, Williams RJP, O’Nions RK, Matthews A, Belshaw NS, Canters GW, de Waal EC, Weser U, Burgess BK et Salvato B (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 47– 62.
- Zinder B, Furrer G, Stumm W (1986) The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe^{III} oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1861–1869.

Partie II – Curriculum vitae

I. Identité

Anne-Catherine Pierson-Wickmann

Née le 17 Avril 1973. Union libre, 2 enfants.

Laboratoire d'accueil :

Géosciences Rennes - UMR-CNRS 6118

Université de Rennes 1 – Campus Beaulieu

263 Avenue Général Leclerc

35042 Rennes cedex

Courriel : anne-catherine.pierson-wickmann@univ-rennes1.fr

Tél : +33 (0) 2 23 23 32 27

Researcher ID: **J-3383-2012**

Scopus Author ID: **6602922697**

ORCID ID : orcid.org/0000-0002-7715-3772

A. Domaines de recherche

- Traçage de la matière organique dissoute dans les sols et les cours d'eau à partir d'outils isotopiques et géochimiques
- Traçage géochimique de l'érosion dans les bassins versants à différentes échelles
- Chimie et géochimie des eaux de surface et eaux souterraines
- Lien entre érosion et climat

B. Situation actuelle

- **Maître de Conférences** (depuis le 01/09/2003), Section CNU 35, Géosciences-Rennes UMR-CNRS 6118, Université de Rennes 1

C. Cycle d'études

- **Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL)**, soutenue le 6 Juillet 2000. « *Le cycle du Rhénium et de l'Osmium pendant l'érosion himalayenne* », sous la direction de Laurie Reisberg et Christian France-Lanord. Recherche effectuée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS). *Mention très Honorable, avec les félicitations du jury.*

Jury : Jean-Louis Birck (IPGP), François Chabaux (Université Louis Pasteur, Strasbourg), Bernard Dupré (LMTG, Toulouse), Karl K Turekian (Yale University, New Have, USA), Laurie Reisberg (CRPG) et Christian France-Lanord (CRPG).

- **DEA de Physique et Chimie de la Terre (1996) (Université Henri Poincaré de Nancy I)**, soutenu le 26 Juin 1996. « *Variations isotopiques historiques de l'hélium atmosphériques* », sous la direction de Bernard Marty. Recherche effectuée au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS). *Mention Bien*.

D. Expérience professionnelle

- **2000 – 2003 : Post-doctorat** à Queen's University, Kingston, Ontario, Canada (Dept of Geological Sciences), avec Kurt Kyser, Noel James et Guy Narbonne. « *Variations géochimiques dans les carbonates néoprotérozoïques des Monts Mackenzie* »,

E. Distinctions

- 2001 : Prix de thèse de l'INPL.

F. Programmes de recherche

En tant que coordinateur

- **2011 : Appel d'offre OSUR. Projet EXTEMPO : Une approche expérimentale du rôle de la température sur la production de carbone organique dissous dans les zones humides.**
Responsable du projet : AC Pierson-Wickmann (3.5 k€)
- **2012 – 2013 : Programme INSU-SIC EC2CO BIOHEFFECT/ECODYN (2012 et 2013) PRODYNAMOS – Production et dynamique de la matière organique soluble des sols.**
Responsable du projet : AC Pierson-Wickmann (40 K€).
- **2013 : Appel d'offre OSUR. ISOFER : Etude exploratoire des isotopes du fer dans les sols d'un bassin versant agricole.**
Responsable du projet : AC Pierson-Wickmann (2.5 k€)
- **2016 : Programme de l'Université Rennes 1 Défis scientifiques émergents - Préciput ANR (2016). Projet ISO-TRANS-FER : Transfert, transformation et transport du fer : apport de la géochimie isotopique.**
Responsable du projet : AC Pierson-Wickmann (7 K€).
- **2016 : Appel d'offre du SOERE RBV : Traçage isotopique des sulfates dans des bassins versants anthropisés.**
Responsables du projet : AC Pierson-Wickmann et Anne Probst (3.5 k€).
- **2017 : Programme INSU-SIC EC2CO BIOHEFFECT - ISO-TRANS-FER.**

Responsable du projet : AC Pierson-Wickmann (18 k€).

En tant que participant (période de participation indiquée)

- **2002 – 2008 : ORE H+** (Service d'observation INSU) : Réseau National de sites hydrogéologiques pour la mesure et la modélisation du transfert et de la réactivité des eaux dans les aquifères hétérogènes.

Responsable du projet : Philippe Davy (Géosciences Rennes) - Responsable du projet au sein de Géosciences Rennes : Olivier Bour. Laboratoires participants : Géosciences Rennes, HYDRASA, Poitiers, ISTEEM, Montpellier, IGP, Sisyphe Paris.

- **2002 – en cours : ORE Agrhys : Temps de réponse dans les agro-hydrosystèmes.** Etudes sur les sites de Kerrien et Kerbernez, et Kervidy-Naizin.

Responsable du projet : Philippe Mérot (INRA, Rennes). Responsables du projet au sein de Géosciences Rennes : Gérard Gruau, Luc Aquilina. Laboratoires participants : Géosciences Rennes UMR 6118, INRA-Agrocampus UMR Sol, Agronomie et Spatialisation de Rennes.

- **2003 – 2007 : PRIR DATEAUX - La mesure des temps de résidence de l'eau par des méthodes géochimiques.**

Responsable du projet : Luc Aquilina. Responsable du projet au sein de Géosciences Rennes : Luc Aquilina. Laboratoires participants : Géosciences Rennes UMR 6118, LSCE Paris, IRSN Paris, IUEM UMR Domaines océaniques ; CGS Strasbourg.

- **2004 – 2006 : ECCO Sonate : Etude du rôle de l'interface SOL-NAppe sur les processus de transfert de solutés, d'Erosion chimique et sur la diversité bactérienne dans un bassin versant (SONATE)**

Responsable du projet : Jérôme Molénat (INRA, Rennes). Responsable du projet au sein de Géosciences Rennes : Gérard Gruau et Luc Aquilina. Laboratoires participants : INRA-Agrocampus UMR Sol, Agronomie et Spatialisation de Rennes, Géosciences Rennes UMR 6118.

- **2007 – 2008 : Contrat Agence de l'Eau Loire-Bretagne, Région Bretagne, Conseils Généraux 22, 29, 35 et 56 et Véolia Eau : la Pollution de la retenue de Rophemel par les Matières Organiques et le Phosphore: Quantification du rôle respectif des apports en provenance du bassin versant et des sources internes à la retenue.**

Responsable du projet : Gérard Gruau. Laboratoire participant : Géosciences Rennes UMR 6118.

- **2008 – 2012 : Projet Climaster - Changement climatique, systèmes agricoles, ressources naturelles et développement territorial**

Responsable du projet : Philippe Mérot (INRA), Philippe Denos (Trame Frgeda), Jean-Pierre Arrondeau (IAV). Laboratoires participants : Géosciences Rennes UMR 6118, INRA SAS, Geophen Caen, INRA SAD, COSTEL, LEVA Angers, INRA ESE, IRISA, INRa Angers...

- **2008 – en cours : Projet International GABON** : Paléoenvironnements-Paléoconditions, diagenèse et signatures géochimique et isotopique des eaux océaniques des séries Paléoproterozoïque du bassin sédimentaire « Francevillien » du Gabon (2.5-2.1 Ga).

Responsable du projet : Abder El Albani, Université de Poitiers. Laboratoires participants : Univ. Poitiers, Univ. Strasbourg, Univ. Rennes 1, Suède, Canada...

- **2012 : Projet Emergent 2012 de l'Université de Rennes 1 : Projet VARIA-MOD : Variation spatio-temporelle de la composition moléculaire des matières organiques dissoutes.**
Responsable du projet : Laurent Jeanneau (Géosciences Rennes).
- **2013 - 2017 : ANR Agrobiosphère : MOSAIC :** Approche à l'échelle du paysage de la dynamique des matières organiques des sols dans les systèmes agricoles intensifs lié à l'élevage et dans un contexte de changements climatiques.
Responsable du projet : Valérie Viaud (INRA Rennes).
- **2014 : AO OSUR : Projet Briomates.**
Responsable du projet : Didier Néraudeau (Géosciences Rennes).
- **2014 : AO OSUR : Projet Archemol : Etude exploratoire de la pénétration de la matière organique dans un sol : étude de formation des signatures géochimiques des matières organiques animales anthropiques.**
Responsable du projet : Ramiro March (Archéosciences CReAAH).
- **2015 : AO OSUR : Projet Charisotop: Etude exploratoire des isotopes stables du carbone dans les charbons de chêne archéologiques de l'ouest de la France.**
Responsable du projet : Dominique Marguerie (Archéosciences CReAAH).

G. Formations complémentaires suivies

- **2009** – 13-16 Octobre 2009 à Rennes. **Formation pour la maîtrise du logiciel de modélisation géochimique Phreeqc.**
- **2012** – 29 Janvier – 1er février 2012 à Roscoff. **Ecole chercheur «pour une recherche créative et innovante sur la matière organique ».**
- **2015** – 4 et 5 Février 2015 à Toulon. **Formation "Du photon à la séparation de sources" sur la Fluorescence 3D.** Formation dispensée par Stéphane Mounier et Roland Redon.

II. Liste des travaux

A. Bilan des publications

- **Publication de Rang A :** 32.
- **Chapitres de livres :** 2
- **Conférences :** 33 internationales, 10 nationales.
- **Indice de citations et indice H :** 574-15 (**Web of knowledge**), 589-14 (**Scopus**, Scopus Author ID **6602922697**) (27/07/2017).

B. Liste des publications

1. Publications de 'rang A'

Les noms en italiques correspondent au doctorant que j'ai co-encadré en thèse et à son travail de thèse.

FI : facteur d'impact sur 5 ans

32. Denis M, Jeanneau L, **Pierson-Wickmann AC**, Humbert G, Petitjean P, Jaffrezic A et Gruau G (2017) a comparative study on the pore-size and filter type effect on the molecular composition of soil and stream dissolved organic matter. *Organic Geochemistry*, 110, 36-44 (FI = 3.55).
31. Guénet H, Davranche M, Vantelon D, Bouhnik-Le Coz M, Jardé E, **Pierson-Wickmann AC**, Dorcet V, Jestin J (2017) Highlighting the wide variability in arsenic speciation in wetlands: a new insight into the control of the behavior of arsenic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203, 284-302 (FI = 4.84).
30. Gougeon R, Néraudeau D, Dabard MP, **Pierson-Wickmann AC**, Polette F, Poujol M, Saint-Martin JP (2017) Trace fossils from the Briooverian (Ediacaran-Fortunian boundary) in Brittany (NW France): grazing traces, microbial mats interactions, and ichnostratigraphy. *Ichnos*. Sous presse. (FI = 0.935)
29. Mavotchy NO, El Albani A, Trentesaux A, Fontaine C, **Pierson-Wickmann AC**, Boulvais P, Riboulleau A, Ngombi-Pemba L, Pambo F, Gauthier-Lafaye F (sous presse) The role of the early diagenetic dolomitic concretions in the preservation of the 2.1-Ga paleoenvironmental signal: The Paleoproterozoic of the Franceville Basin, Gabon, *Comptes Rendus Geoscience*, sous presse. (FI = 1.932)
28. Steelandt S, **Pierson-Wickmann AC**, Bhiry N, Marguerie D, Bouhnik-Le Coz M (2016) Chemical Differentiation between Immersed and Dry Wood Samples in Nunavik (Northern Quebec, Canada): Preliminary Results, *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 48 (2), 315-325. (FI = 1.776)
27. Riegler T, Beaufort MF, Allard T, **Pierson-Wickmann AC**, Beaufort D (2016) Nanoscale relationships between uranium and carbonaceous material in alteration halos around unconformity-related uranium deposits of the Kiggavik camp, Paleoproterozoic Thelon Basin, Nunavut, Canada, *Ore Geology Reviews*, 79, 382-391. (FI = 2.558)
26. Jeanneau L, Denis M, **Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, **Lambert T**, Petitjean P (2015) Sources of dissolved organic matter during storm and inter-storm conditions in a lowland headwater catchment: constraints from high-frequency **molecular** data, *Biogeosciences*, 12 (14), 4333-4343. (FI = 4.477)
25. Jeanneau L, Jaffrezic A, **Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, **Lambert T**, Petitjean P (2014) Constraints on the Sources and Production Mechanisms of Dissolved Organic Matter in Soils from Molecular Biomarkers, *Vadose Zone Journal*, 13 (7), doi:10.2136/vzj2014.02.0015. (FI = 2.248)
24. **Lambert T**, **Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, Jaffrezic A, Petitjean P, Thibault JN, Jeanneau L (2014) DOC sources and DOC transport pathways in a small headwater catchment as revealed by carbon isotope fluctuation during storm events, *Biogeosciences*, 11 (11), 3043-3056. (FI = 4.477)
23. El Albani A, Bengtson S, Canfield DE, Riboulleau A, Rollion-Bard C, Macchiarelli R, Ngombi Pemba L, Hammarlund EU, Meunier A, Moubiya Mouele I, Benzerara K, Bernard S, Boulvais P, Chaussidon M, Cesari C, Fontaine C, Chi-Fru E, Garcia Ruiz JM, Gauthier-Lafaye F, Mazurier A, **Pierson-**

- Wickmann AC**, Rouxel O, Trentesaux A, Vecoli M, Versteegh GJM, White L, Whitehouse M, Bekker A (2014) The 2.1 Ga Old Francevillian Biota: Biogenicity, Taphonomy and Biodiversity, *PLoS ONE*, 9 (6), e99438. (FI = 3.540)
22. **Lambert T, Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, Jaffrezic A, Petitjean P, Thibault JN, Jeanneau L (2013) Hydrologically driven seasonal changes in the sources and production mechanisms of dissolved organic carbon in a small lowland catchment, *Water Resources Research*, 49 (9), 5792-5803. (FI = 3.792)
21. Ossa Ossa F, El Albani A, Hofmann A, Bekker A, Gauthier-Lafaye F, Pambo F, Meunier A, Fontaine C, Boulvais P, **Pierson-Wickmann AC**, Cavalazzi B, Macchiarelli R (2013) Exceptional preservation of expandable clay minerals in the ca. 2.1Ga black shales of the Francevillian basin, Gabon and its implication for atmospheric oxygen accumulation, *Chemical Geology*, 362, 181-192. (FI = 4.111)
20. Canfield DE, Ngombi-Pemba L, Hammarlund EU, Bengtson S, Chaussidon M, Gauthier-Lafaye F, Meunier A, Riboulleau A, Rollion-Bard C, Rouxel O, Asael D, **Pierson-Wickmann AC**, El Albani A (2013) Oxygen dynamics in the aftermath of the Great Oxidation of Earth's atmosphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110 (42), 16736-16741. (FI = 10.285)
19. Aquilina L, Poszwa A, Walter C, Vergnaud V, **Pierson-Wickmann AC** et Ruiz L (2012) Long-term effects of high nitrogen loads on cation and carbon riverine export in agricultural catchments, *Environmental Science and Technology*, 46(17), 9447-9455. (FI = 5.393)
18. Derrien M, Jarde E, Gruau G, Pourcher AM, Gourmelon M, Jadas-Hecart A, **Pierson-Wickmann AC** (2012) Origin of fecal contamination in waters from contrasted areas: Stanols as Microbial Source Tracking markers, *Water Research*, 46 (13), 4009-4016. (FI = 6.769)
17. Derrien M, Jardé E, Gruau G et **Pierson-Wickmann AC** (2011) Extreme Variability of Steroid Profiles in Cow Feces and Pig Slurries at the Regional Scale: Implications for the Use of Steroids to Specify Fecal Pollution Sources in Waters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (13) 7294-7302. (FI = 2.857)
16. **Lambert T, Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, Thibault JN, Jaffrézic A (2011) Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments, *Journal of Hydrology*, 402(3-4) 228-238. (FI = 3.882)
15. **Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, Jardé E, Gaury N, Brient L, Lengronne M, Crocq A, Helle D, **Lambert T** (2011) Development of a combined isotopic and mass-balance approach to determine dissolved organic carbon sources in eutrophic reservoirs, *Chemosphere*, 83, 356-366. (FI = 4.068)
14. El Albani A, Bengtson S, Canfield D, Bekker A, Macchiarelli R, Mazurier A, Hammarlund E, Boulvais P, Dupuy J-J, Fontaine C, Fuersich F, Gauthier-Lafaye F, Janvier P, Javaux E, Ossa FO, **Pierson-Wickmann AC**, Riboulleau A, Sardini P, Vachard D, Whitehouse M, Meunier A, (2010) Large colonial organisms with coordinated growth in oxygenated environments 2.1 Gyr ago, *Nature*, 466, 100-104. (FI = 42.351)
13. **Pierson-Wickmann AC**, Aquilina L, Martin C, Ruiz L, Molénat J, Jaffrézic A and Gascuel-Oudou C (2009) High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress, *Chemical Geology*, 265 (3-4), 369-380. (FI = 4.111)

12. **Pierson-Wickmann AC**, Aquilina L, Weyer C, Lischeid G (2009) Acidification processes and soil leaching influenced by agricultural practices revealed by strontium isotopic ratios, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 73 (16), 4688-4704. (FI = 4.870)
11. Weyer C, Lischeid G, Aquilina L, **Pierson-Wickmann AC** et Martin C. (2008) Mineralogical sources of the buffer capacity in a granite catchment determined by strontium isotopes, *Applied Geochemistry*, 23 (10), 2888-2905. (FI = 2.542)
10. Ayraud V, Aquilina L, Labasque T, Pauwels H, Molénat J, **Pierson-Wickmann AC**, Durand V, Bour O, Tarits C, Le Corre P, Fourré E, Mérot P et Davy P (2008) Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses, *Applied Geochemistry*, 23 (9), 2686-2707. (FI = 2.542)
9. Oxburgh R, **Pierson-Wickmann AC**, Reisberg L, et Hemming S (2007) Climate-correlated variations in seawater Os-187/Os-188 over the past 200,000 yr: Evidence from the Cariaco Basin, Venezuela, *Earth and Planetary Science Letters*, 263 (3-4), 246-258. (FI = 4.971)
8. Ayraud V, Aquilina L, Pauwels H, Labasque T, **Pierson-Wickmann AC**, Aquilina AM, et Gallat G (2006) Physical, biogeochemical and isotopic processes related to heterogeneity of a shallow crystalline rock aquifer, *Biogeochemistry*, 81 (3), 331-347. (FI = 4.008)
7. Aucour AM, France-Lanord C, Pedoja K, **Pierson-Wickmann AC** et Sheppard SMF (2006) Fluxes and sources of particulate organic carbon in the Ganga-Brahmaputra river system, *Global Biogeochemical Cycles*, 20 (2), GB2006. (FI = 4.495)
6. **Pierson-Wickmann AC**, Reisberg L, France-Lanord C (2002) Impure marbles of the Lesser Himalaya: another source of continental radiogenic osmium, *Earth and Planetary Science Letters*, 204 (1-2), 203-214. (FI = 4.971)
5. **Pierson-Wickmann AC**, Reisberg L, France-Lanord C (2002), Behavior of Re and Os during low-temperature alteration: Results from Himalayan soils and altered black shales, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66 (9), 1539-1548. (FI = 4.870)
4. **Pierson-Wickmann AC**, Marty B, Ploquin A (2001) Helium trapped in historical slags: a search for temporal variation of the He isotopic composition of air, *Earth and Planetary Science Letters*, 194 (1-2), 165-175. (FI = 4.971)
3. **Pierson-Wickmann AC**, Reisberg L, France-Lanord C, et Kudrass HR (2001), Os-Sr-Nd results from sediments in the Bay of Bengal: Implications for sediment transport and the marine Os record, *Paleoceanography*, 16 (4), 435-444. (FI = 3.433)
2. **Pierson-Wickmann AC**, Reisberg L, France-Lanord C (2000), The Os isotopic composition of Himalayan river bedloads and bedrocks: importance of black shales, *Earth and Planetary Science Letters*, 176 (2), 203-218. (FI = 4.971)
1. Reisberg L, France-Lanord C, **Pierson-Wickmann AC** (1997), Os isotopic compositions of leachates and bulk sediments from the Bengal Fan, *Earth and Planetary Science Letters*, 150 (1-2), 117-127. (FI = 4.971)

2. *Chapitres de livre*

2. Gruau G, Viaud V, Denes J, Durand P, Jaffrezic A, Panaget T, **Pierson-Wickmann AC** et Rouxel T (2013) Matière organique des eaux et des sols. Matière organique des eaux et des sols (p. 209-239), dans « Changement climatique dans l'Ouest. Evaluation, impacts, perceptions ». Mérot P, Dubreuil V, Delahaye D et Desnos P (Eds.), Presses Universitaires de Rennes, Rennes, 458 p., ISBN 978-2-7535-2146-9.
1. Ellouz-Zimmermann N, Lallemand SJ, Castilla R, Mouchot N, Leturmy P, Battani A, Buret C, Cherel L, Desaubliaux G, Deville E, Ferrand J, Lugcke A, Mahieux G, Mascle G, Muhr P, **Pierson-Wickmann AC**, Robion P, Schmitz J, Danish M, Hasany S, Shahzad A, Tabreez, A (2007) Offshore frontal part of the Makran accretionary prism: The Chamak Survey (Pakistan), in: Thrust Belts and Foreland Basins: from fold kinematics to hydrocarbon systems, *Frontiers in Earth Sciences*, 351-366.

C. *Communications orales*

Internationales

10. Denis M, Jeanneau L, Gruau G, Petitjean P et Pierson-Wickmann AC (2016) Storm dissolved organic matter: surface and sub-surface erosion controls its composition. EGU 2016, Vol. 18, EGU2016-394, 2016.
9. Denis M, Jeanneau L, Gruau G, Humbert G, Jaffrezic A, Petitjean P, Pierson-Wickmann AC (2015) Is there a size-limited dissolved organic matter reservoir activated by the rise of the water-table and transfer across the landscape from upland to stream?, 5th International Symposium on Soil Organic Matter, September 20-24, 2015, Göttingen, Germany.
8. Jeanneau L, Denis M, Jaffrezic A, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Lambert T, Petitjean P (2015) Mechanisms of production of storm stream dissolved organic matter (DOM) in headwater catchment – a high-frequency molecular scale study, 5th International Symposium on Soil Organic Matter, September 20-24, 2015, Göttingen, Germany.
7. Ngombi-Pemba L, Canfield DE, Hammarlund EU, Bengston S, Pierson-wickmann AC, Gauthier-Lafaye F, Rouxel O et El Albani A (2013) Establishment of euxinic oceanic conditions following the Lomagundi Event, *Mineralogical Magazine*, 77(5) 1843.
6. Jeanneau L, Pierson-Wickmann AC, Jaffrezic A, Lambert T, et Gruau G (2013) Spatio-temporal variability of the molecular fingerprint of soil dissolved organic matter in a headwater agricultural catchment, Vol. 15, EGU2013-8565, EGU General Assembly 2013.
5. Derrien M, Jardé E, Gruau G et Pierson-Wickmann AC (2010). Steroids: markers of faecal contamination. SEGH 2010, 28 Juin-2Juillet 2010, Galway (Irlande).
4. Pierson-Wickmann AC, Aquilina L, Martin C, Gascuel-Odoux C et Jaffrezic A (2004) High chemical weathering induced by agricultural pressure, 14th Annual V M Goldschmidt Conference, Copenhagen, DENMARK, *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, 68 (11) A430-A430.
3. Pierson-Wickmann AC, Kyser TK, James N, et Narbonne G (2002) Neoproterozoic glaciations in the Windermere supergroup, Canada, Goldschmidt Conference, Davos, Suisse, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66 (15A), A603-A603.

2. Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, France-Lanord C, et Kudrass HR (2000) Isotopic Tracing of Sediment Transport in the Bay of Bengal: Implication for the Marine Os Record, EUG 11, Strasbourg, France, p. 140.
1. Pierson-Wickmann AC, Reisberg L et France-Lanord C (1999) The osmium budget of Himalayan river sediments and soils : importance of black shales. 9th Goldschmidt Conference, Cambridge, USA.

Nationales

4. El Albani A, Boulvais P, Pierson-Wickmann AC, Hammarlund E, Canfield D, Bengtsson S, Bekker A, Riboulleau A, Ossa FO, Fontaine C, Gauthier-Lafaye F (2009). Evolution paléoenvironnementale et chimie des océans au Paléoprotérozoïque (2.1 Ga) – Gabon, ASF, 12ème Congrès Français de Sédimentologie, Rennes, Octobre 2009.
3. Gruau G, Jardé E, Pierson-Wickmann AC, Gaury N, Briant L, Petitjean P, Hénin O, Crocq A, Gaubert JY (2009). Pollution des captages en retenue de Bretagne par les matières organiques: quantification des parts allochtones et autochtones. Conférence ResMO 2009 (Réseau Matière Organique), Saint-Maxime, France.
2. Molénat J, Aquilina L, Legout C, Pierson-Wickmann AC, Fauchoux M, Fauvel Y, Gascuel-Oudou C, Hamon Y, Hénin O, Mérot P, Marmonier P et Martin C (2005), Etude du rôle de l'interface Sol-Nappe sur le processus de transfert de solutés, d'érosion chimique et sur l'activité bactérienne dans un bassin versant (Projet SONATE). In : *ECCO Ecosphère Continentale. 1er colloque de restitution scientifique. Toulouse, 5-7 décembre 2005.*
1. Ayraud V, Aquilina L, Pauwels H, Tarits C, Pierson-Wickmann AC et Bour O. (2004) Fate of nitrate and sulfate in waters pumped from a fractured aquifer, RST.

D. Communications par affichage

Internationales

23. Gougeon R, Neraudeau D, dabard MP, Pierson-Wickmann AC, Polette F, Poujol M et Saint-Martin JP (2016) Trace fossils from the Brioverian (Ediacaran-Fortunian) in Brittany (France), Ichnia, Portugal.
22. Pierson-Wickmann AC, Jaffre J, Denis M, Jeanneau L, Gruau G (2015) Impact of soil aggregate size on the potential dissolved organic matter – isotopic and molecular approaches, 5th International Symposium on Soil Organic Matter, September 20-24, 2015, Göttingen, Germany.
21. Lambert T, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Jaffrezic A, Jeanneau L et Racape A (2014) Control of the extraction procedures on the response of DOC concentration and composition to soil temperature increase, Vol. 16, EGU2014-10159, EGU General Assembly 2014.
20. Lambert T, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Petitjean P, Thibault JN, Jeanneau L (2013) New insights in the use of carbon isotopes as tracers of DOC sources and water pathways in headwater catchments, Vol. 15, EGU2013-9595, EGU General Assembly 2013.

19. Jeanneau L, Pierson-Wickmann AC, Jaffrezic A, Lambert T et Gruau (2012) Spatio-temporal variability of the molecular fingerprint of dissolved organic matter in a headwater agricultural catchment, 5th International Workshop on Soil and Sedimentary Organic Matter Stabilization and Destabilization, Ascona (Suisse), 7-12 Octobre 2012.
18. Lambert T, Pierson-Wickmann AC et Gruau G (2012) Seasonal variability of the composition of the dissolved organic matter mobilized in stream waters over one hydrological cycle in a headwater catchment, 5th International Workshop on Soil and Sedimentary Organic Matter Stabilization and Destabilization, Ascona (Suisse), 7-12 Octobre 2012.
17. Vergnaud V, Aquilina L, Labasque T et Pierson-Wickmann AC (2011) Increase of erosion processes induced by the evolution of anthropogenic agricultural pressure during the last decades, European Geosciences Union General Assembly 2011, 3-8 april, Vienna, Austria.
16. Lambert T, Pierson-Wickmann AC, Gruau G et Jaffrézic A (2011) Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments, European Geosciences Union General Assembly 2011, 3-8 april, Vienna, Austria.
15. Beigle C, Oillic JC, Pierson-Wickmann AC, Stievenard M et Marcoux N (2011) Mise en place de méthodes d'analyses isotopiques sur la matière organique d'une tourbière pour une reconstitution paléoenvironnementale : contribution à l'archéologie, Archéométrie 2011, Colloque du G.M.P.C.A., 11-15 Avril 2011, Liège (Belgique).
14. Bilal M, Jaffrézic A, Gruau G, Jardé E, Pierson-Wickmann AC et Walter C (2010) Use of fluorescence to trace DOM sources in a headwater agricultural catchment, Geophysical Research Abstracts - European Geosciences Union General Assembly 2010, Vienne, Autriche.
13. Derrien M, Jarde E, Pierson-Wickmann AC, Petitjean P, Hénin O, Gruau G (2009) *Chemical biomarkers from faecal pollution in aquatic systems: runoff experiment on agricultural field*, International Meeting of Organic Geochemistry IMOG - *International Meeting of Organic Geochemistry IMOG*, 6-11 Septembre 2009, Bremen (Allemagne).
12. Jardé E, Derrien M, Pierson-Wickmann AC, Petitjean P, Hénin O et Gruau G (2009). *Chemical biomarkers from faecal pollution in aquatic systems: runoff experiment on agricultural field*. International Meeting of Organic Geochemistry IMOG, 6-11 Septembre 2009, Bremen (Allemagne).
11. Fourré E, Aquilina L, Pierson-Wickmann AC, Jean-Baptiste P, Baumier D, Labasque L et Ayraud V (2007) Preliminary results of a helium / tritium monitoring of a shallow crystalline rock aquifer in Brittany : influence of pumping for drinking water supply, Proceedings of the 4th Mini Conference on Noble Gases in the Hydrosphere and in Natural Gas Reservoirs, Potsdam, Allemagne, 28.02.-02.03.2007.
10. Gruau G, Jardé E, Pierson-Wickmann AC, Joigneaux E et Hennache B (2007) Tracing organic matter sources in an eutrophic water dam: autochthonous versus allochthonous contributions. International Symposium on Organic Matter Dynamics in Agro-Ecosystems, Poitiers, France.
9. Ayraud V, Aquilina L, Labasque T, Pierson-Wickmann AC, Molenat J, Pauwels H, Fourré E, Tarits C, Bour O, Durand V, Le Corre P, Mérot P et Davy P (2006) Groundwater influence on river nitrate concentration in crystalline rock aquifers. International symposium DARCY - Aquifers Systems Management - 30 may-1th June 2006, Dijon, France.

8. Weyer C, Lischeid G, Aquilina L, Pierson-Wickmann AC et Martin C (2005) Did drilling change the buffering capacity of groundwater, Conference Information: 6th International Symposium on Applied Isotope Geochemistry, Prague, République Tchèque.
7. Ayraud V, Aquilina L, Pierson-Wickmann AC et Hénin O (2005) Denitrification in deep fractured aquifer investigated through batch experiments, EGU 2005, Geophysical Research Abstracts, Vol. 7, 05465.
6. Pierson-Wickmann AC, Reisberg L et France-Lanord C (2000) Another Source of Radiogenic Os in the Himalayas: the Lesser Himalaya Carbonates, Goldschmidt Conference, Oxford, UK.
5. Morrison J., France-Lanord C. et Pierson-Wickmann AC (2000), Oxygen-sulfur isotopic measurement in continuous flow mode, application to origin of dissolved sulphates in Himalayan rivers using EA-IRMS, SIMSUG 2000, 1/18-19/2000, Grange-over-Sands, UK.
4. Morrison J., France-Lanord C. et Pierson-Wickmann AC (1999), Oxygen-sulphur isotopic measurement in continuous flow mode. Application to origin of dissolved sulphates in Himalayan rivers using EA-IRMS, 3rd International Symposium on Applied Isotope Geochemistry, Orléans, France, 9/21-25/1999
3. Morrison J, France-Lanord C et Pierson-Wickmann AC (1999) Oxygen-sulphur isotopic measurement in continuous flow mode : application to the origin of dissolved sulfates in Himalayan rivers using elemental analyzer stable isotope ratio mass spectrometry. 9th Annual VM Goldschmidt Conference, p. 203-204.
2. Pierson-Wickmann AC, Reisberg L et France-Lanord C (1999) Tracing Himalayan Erosion with Os isotopes, EUG10, Strasbourg, France.
1. Pierson-Wickmann AC, Reisberg L, France-Lanord C et Galy A (1998) Re-Os Isotopic Characteristics of Himalayan River Sediments and Source Rocks, Mineralogical Magazine; 1998 v. 62A; no. 2; p. 1178-1179.

Nationales

6. Neraudeau D, Gougeon R, Dabard MP, El Albani A, Pierson-Wickmann AC, Polette F, Poujol M, Saint Martin JP, Saint-Martin S (2016) Les traces de vie de la limite Ediacarien-Cambrien dans le Massif Armoricaïn. 25^{ème} Réunion des sciences de la Terre, p. 241.
5. Fovet O, Gruau G, Ruiz L, Pierson-Wickmann AC, Gaillardet J, Longuevergne L, Bour O, Le Borgne T (2016) Etude du fonctionnement de la zone critique en petit bassin agricole: déploiement d'instruments innovants pour lever les verrous de connaissance identifiés à partir d'un monitoring long-terme et multi-disciplinaire—Le projet Critex sur l'ORE AgrHyS. 25^{ème} Réunion des sciences de la Terre, p. 132.
4. Jardé E, Gruau G, Pierson-Wickmann AC, Jaffrezic A (2009) Les stérols: marqueurs de l'impact des pratiques d'épandage de déjections animales sur la composition chimique des sols. Conférence ResMO 2009 (Réseau Matière Organique), Saint-Maxime, France (Poster), Janvier 2009.
3. Derrien M, Jardé E, Gruau G, Pierson-Wickmann AC (2009). Fractionnement et concentration de la matière organique dissoute par ultrafiltration / osmose inverse. Conférence ResMO 2009 (Réseau Matière Organique), Saint-Maxime, France (Poster), Janvier 2009.

2. Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Jardé E, Lambert T (2009) Les isotopes du carbone en tant que traceurs de la matière organique dans les hydrosystèmes continentaux. Conférence ResMO 2009 (Réseau Matière Organique), Saint-Maxime, France.
1. Derrien M, Jardé E, Gruau G et Pierson-Wickmann AC (2009). Fractionnement et concentration de la matière organique dissoute par ultrafiltration / osmose inverse. ResMO 2009, 25-28 janvier, Ste Maxime (France).

E. Conférences invitées

2005 – Pierson-Wickmann AC et Molénat J (4 Novembre 2005) Solute and water transfer in catchment with high agricultural pressure, BITOK, Université de Bayreuth, Allemagne (à l'invitation de Gunnar Lischeid).

2000 – Université de Woods Hole (Boston, USA) (Juillet 2000): Behavior of Re and Os during the Himalayan erosion (invitation de Bernhard Peucker-Ehrenbrink).

F. Rapports

2. Gaury N., Gruau G., **Pierson-Wickmann AC**, Jarde E., Brient L., Petitjean P., Henin O., Lengronne M. (2008) Pollution de la retenue de Rophemel par les matières organiques et le phosphore. Rapport d'étude, 72p.
1. Jaffrézic A, Jardé E, **Pierson-Wickmann AC**, Gruau G, Petitjean P, Fauvel Y, Hénin O et Racapé A (2007) Pollution des captages superficiels d'eau brute de Bretagne par les matières organiques : une étude de l'impact des épandages de déjections animales par analyse spectroscopique, moléculaire et isotopique de la matière organique. Rapport d'étude, DRASS et Région Bretagne, 60p.

III. Encadrement d'étudiants

Thèses

- **Elaheh Lotfi Kalahroodi** (2016 – 2019) (50%). « *Une nouvelle approche isotopique des relations entre Fe et matière organique dans les zones humides* » (Directeur HDR : Mélanie Davranche). Bourse Ministère.
- **Thibault Lambert** (2009 – 2013) (50%) « *Caractérisation de la matière organique dissoute dans un bassin versant agricole* » (Directeur HDR Gérard Gruau). Bourse Ministère (Position actuelle : Post-doctorant à l'Université de Liège, Belgique).

Participation périphérique à des encadrements de thèse :

- **Virginie Ayraud** (2003-2005) « *Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes* » (Directeurs de thèse : Luc Aquilina et Hélène Pauwels). Université de Rennes 1.
- **Morgane Derrien** (2008-2011) « *Traçage de la contamination fécale par la géochimie organique* » (Directeurs de thèse : Gérard Gruau et Emilie Jardé). Université de Rennes 1.

Master 2

- **2015 – Julie Jaffré** (Master 2 Hydro 3, Université de Rennes 1) : « *Impact de la taille des agrégats du sol sur la signature géochimique de la matière organique : approche isotopique et moléculaire* » (stage de 6 mois). Co-encadrante : Marie Denis.
- **2013 - Julien Kerloc'h** (Master 2 Hydro 3, Université de Rennes 1). « *Effet d'un cycle redox sur la production et la signature du carbone organique dissous* » (stage de 6 mois). Co-encadrante : Mélanie Davranche (Actuellement en milieu professionnel).
- **2010 – Caroline Beigle** (Master 2 Archéosciences) : « *Mise en place de méthodes d'analyses isotopiques sur la matière organique d'une tourbière pour une reconstitution paléoenvironnementale : contribution à l'archéologie* ». Co-encadrante : Nancy Marcoux (Creeah Rennes).
- **2009 – Thibault Lambert** (Master H3 Rennes) : « *Traçage isotopique de la matière organique dissoute dans les agro-hydrosystèmes* ». Co-encadrant : Gérard Gruau (Thèse à Géosciences Rennes).
- **2008 – Florian Cobert** (Master H3 Rennes) « *Modélisation de l'érosion chimique dans les agro-hydrosystèmes* ». Co-encadrant Luc Aquilina (puis Thèse au LHYGES, Strasbourg)
- **2007 – Dan JIN** (Master 2 BES Rennes) – « *La composition isotopique de l'azote dissous dans les rivières bretonnes* » (Retour en Chine – changement d'orientation).
- **2007 – Emmanuelle Joigneaux** (Master 2 BES Rennes) : « *Composition isotopique du carbone organique dissous dans les rivières bretonnes* ». Co-encadrante : Emilie Jardé. (puis Thèse à l'ISTO).
- **2006 – Julien Lagrée** (Master 2 BES Rennes) : « *Analyse des gaz dissous dans les eaux souterraines* » Co-encadrant Luc Aquilina (stage de 6 mois).
- **2005 – Karine Bloc'h** (Master 2 BES Rennes) : « *Caractérisation de l'évolution hydrochimique des éléments majeurs à l'échelle de la Bretagne dans le cadre réglementaire de la gestion de la ressource en eau* ». Co-encadrant Luc Aquilina (stage de 6 mois).
- **2004 – Myriam Jagueneau** (DEA STU Rennes) « *Caractérisation du transport de solutés en milieu fracturé. Etude expérimentale sur le site de Beaulieu* ». Co-encadrant Olivier Bour (stage de 6 mois).

Autres (L3, M1, Ingénieurs)

- **2016 - Antoine Boutier** (L3 ST Rennes) : « *Colloïdes Fe-MO dans les zones humides* » (stage de 2 mois) (co-encadrante : Hélène Guénet).

- **2014 – Julie Jaffré** (M1 Hydro 3, Rennes) : « *Effet de la température sur la libération de carbone organique dissous par un sol de zone humide* » (stage de 2 mois).
- **2014 – Thi To Nhu Vo** (M1 Hydro 3 Rennes): « *Comparaison et validation de 3 méthodes d’ultrafiltration des eaux de terrain: application à l’analyse isotopique de carbone* » (stage de 2 mois).
- **2013 – Gaetan Launay** (M1 Hydro 3 Rennes) : « *Isotopes de fer dans un sol de zone humide : effet de la réduction et l’oxydation* ». Stage de 2 mois.
- **2012 – Julien Kerloc’h** (M1 Hydro 3 Rennes) : « *Expérimentation en laboratoire de l’effet de la température et humidité sur la libération de carbone organique dissous dans les sols.* » (stage de 2 mois).
- **2011 – Eliot Chatton** (L3 ST Rennes): “*Effets conjoints de la température et de la solution extractante sur les transferts de COD dans les sols*”. Co-encadrant : Thibault Lambert. (stage de 4 mois).
- **2007 – Sébastien Conan** (L3 Chimie Rennes) : « *Mesures isotopiques de Sr dans des lessivages de sols* ». Stage de 2 mois.
- **2005 – Fabien Piquet** (L3 Chimie Rennes) : « *Etude de paramètres contrôlant les réactions de dénitrification en batch* ». Co-encadrante : Virginie Ayraud.
- **2005 – Marie-Capucine Aubert** (L3 ST Rennes) : « *Ploemeur : mesures et analyses de terrain* ». (Stage de 2 mois).

IV. Activités d'enseignement

A. Enseignements

Volume horaire des enseignements depuis 2003 :

Année	Volume horaire total (h eq TD)	CM	TD	TP	Terrain
2003 – 2004	198	56,5	42	42,5	57
2004 - 2005	194,3	102	37	21,3	34
2005 – 2006	190	87	59	8	36
2006 – 2007	193	120,5	27,5	45	20
2007 – 2008	197	111	44	12	30
2008 – 2009	223,7	97,5	111,5	2,7	12
2009 – 2010	184,5*	99	50,5	8	27
2010 – 2011	221,0	96	92	21	12
2011 – 2012	221,0	96	77	21	27
2012 – 2013	202,0	111	65	14	12
2013 – 2014	137,0**	69	38	30	0
2014 – 2015	211,0	120	66	13	12
2015 - 2016	204,5	91,5	78	23	12
2016 – 2017	224,5	118,5	75	7	24

* : décharge partielle pour congé maternité 1 de 40h eq TD ; ** : décharge partielle pour congé maternité 2 de 96 h eq TD.

Enseignements par formation depuis 2007

Hydro 3 et H3 : Hydrogéologie, Hydrobiogéochimie, Hydropédologie ; STU : Sciences de la Terre et de l'Univers ; ST : Sciences de la Terre ; RMP : Ressources Minières et Pétrolières ; GHBV : Gestion des Habitats et des Bassins Versants ; PCSTM : Physique, Chimie, Sciences de la Terre et Mathématiques ; BES : Bassins Versants, Eau, Sols.

Formation	Modules	Enseignements
L1		
PCSTM	Physique et Chimie de la Terre (2008 - 2017)	<i>Cours et TD</i> <i>Cycle de l'érosion continentale et influence sur le climat. Changements climatiques.</i>
BIO	Histoire de la Terre (2011 - 2014)	<i>Cours</i> <i>Cycle du carbone, contrôle climatique.</i>
PCSTM	Géologie 1 (2004 - 2008)	<i>Cours</i> <i>Crises Biologiques ; Volcanisme.</i>

L3		
STU	Hydrosphère et Atmosphère (2004 - 2008)	<i>Cours</i> Erosion, transport, géomorphologie
STU	Climat, Eau, Sol et Erosion (2004 - 2017)	<i>Cours et TD</i> Erosion et Climat. TD sur le Snowball Earth.
STU	Mesures hydrologiques et hydrochimiques (2013 - 2017)	<i>TD, TP et Terrain</i> Apprentissage des mesures physico-chimiques de Terrain TP Chimie des eaux naturelles : Dosage des éléments majeurs dans les eaux continentales
STU	Mesures hydrologiques et hydrogéophysiques (2008-2013)	<i>TD, TP et Terrain</i> Apprentissage des mesures physico-chimiques de Terrain TP Chimie des eaux naturelles : Dosage des éléments majeurs dans les eaux continentales
STU	Terrain Environnemental (2004 - 2008)	<i>Terrain</i> Techniques d'échantillonnage des eaux de surface et souterraines ; analyses chimiques des eaux en laboratoire.
M1		
BES – GIBV	Cycles hydrobiogéochimiques (2004 - 2017)	<i>Cours</i> Cycles biogéochimiques vus par les isotopes. Cycle du carbone et du soufre.
STU	Géochimie (2004 - 2017)	<i>Cours, TD</i> Isotopes radiogéniques : des étoiles à l'océan (météorites, noyau, manteau, croûte, océan).
BES – GIBV H3 - GHBV	Hydrologie de surface et Aquifères (2004 - 2008) Hydrologie et Ressources en Eaux (2008 – 2012)	<i>Cours et TD</i> Cycle de l'eau et cycles des éléments : origines des éléments (cations et anions) dans les eaux souterraines et eaux de surface, au travers des grands réservoirs hydrologiques.
GIBV	IPE (2004 - 2008)	<i>Terrain</i> <i>Exploration de terrain et environnement près de la Station Biologique de Paimpont : visualisation des cours et de l'érosion.</i>
BES – GIBV	Formations superficielles	<i>Cours, TD</i>

	(2004 - 2006)	Cours sur les altérites et calcul de bilan d'érosion et d'altération.
BES – GIBV	Fonctionnement des Sols (2004 – 2012)	<i>Cours et TD</i> <i>Altération et érosion : les prémices pour la formation des sols.</i>
H3 – GHBV	Pédologie (2012 - 2017)	
GIBV GHBV	- Stage professionnel (2006 - 2017)	<i>Correspondant universitaire de stage en milieu professionnel (3-5 étudiants / an)</i>
Hydro 3	Gestion des stages professionnels (2008 – 2010)	<i>Gestion des stages.</i>
H3	Stage de terrain (2007 – 2009)	<i>Terrain</i> Mesures géochimiques des eaux souterraines à Ploemeur.
M2		
BES	Stage de Terrain (2004 - 2007)	<i>Terrain</i> Organisation d'une semaine de stage de terrain en Bretagne.
STU	Géodynamique chimique (2004 – 2005)	<i>Cours</i> Erosion et transport par les rivières : origine, sources et quantification.
BES / H3/ Hydro 3	Hydrologie Chimique et Isotopique (2004 - 2017)	<i>Cours, TD</i> Utilisation des isotopes stables et radiogéniques dans le traçage des origines des eaux et des sources des éléments en solution. Interaction entre l'eau et l'encaissant.
Autres		
CAPES et AGREG	Sciences de la Terre	<i>Cours et TD</i> sur l'érosion, le cycle du carbone et le contrôle climatique.

B. Administration de l'enseignement

- **Responsable du Master 1 Sciences de la Terre et de l'Environnement, Hydro 3 [Hydrogéologie, Hydrobiogéochimie, Hydropédologie]** (2012-).
- **Membre de la commission pédagogique des Sciences de la Terre de l'Université de Rennes 1** (depuis 2012).
- **Evaluations annuelles** : Jury de diplôme : L3 ST, Master 1 BES / Hydro 3, GHBV, Jury de stage : Master 1 BES / Hydro 3, et M1 GHBV.

- **Responsable de plusieurs modules d'enseignement** en L1, L3, M1, M2, depuis 2004.

Année	Module	Formation
L1	Physique et Chimie de la Terre (2012 - 2017)	PCSTM
L3	Mesures Hydrologiques et Géophysiques (2007 - 2017)	STU
L3	Terrain Environnemental (2005 - 2007)	STU
M1	Géochimie Fondamentale (isotopique) (2007-2017)	Hydro 3, ST et RMP
M1	Hydrologie de Surface et Aquifères (2004 - 2008)	BES, GIBV
M1	Hydrologie et Ressources en Eaux (2008 – 2012)	H3, GHBV
M1	Géochimie des Eaux (2012-2017)	Hydro 3 et GHBV
M1	Stage professionnel (2008 - 2010)	H3
M1	Projet Expérimental (2012 - 2017)	Hydro 3
M2	Hydrologie chimique et isotopique (2004-2017)	BES/H3/Hydro3
M2	Stage Terrain (2004 - 2007)	BES

Hydro 3 et H3 : Hydrogéologie, Hydrobiogéochimie, Hydropédologie ; STU : Sciences de la Terre et de l'Univers ; ST : Sciences de la Terre ; RMP : Ressources Minières et Pétrolières ; GHBV : Gestion des Habitats et des Bassins Versants ; GIBV : Gestion Intégrée des Bassins Versants ; PCSTM : Physique, Chimie, Sciences de la Terre et Mathématiques ; BES : Bassins Versants, Eau, Sols.

V. Responsabilités collectives

A. Administration de la recherche et expertise

Au niveau national et international

- Editeur associé de **Chemical Geology** (Elsevier) (depuis Mai 2016)
- Membre Elu du CNU section 35 de 2007 à 2011 (MCF) et Membre élu suppléant du CNU section 35 de 2011 à 2015 (MCF) et de 2015 à 2019.
- **Jury de sélection de poste de Maître de Conférences (2006) : Géochimie-Géochronologie.** Université de Rennes 1. *Recrutement de Marc Poujol.*
- **Expertise de projets:** ANR (2016), NSF (2016)
- **Expertise d'articles scientifiques de 2 à 5 papiers/an :** Chemical Geology, Ecohydrology, Geochimica et Cosmochimica Acta, Applied Geochemistry, G-Cubed, Earth Planetary Science Letters ...
- **Jury de Doctorat :** en tant qu'examinatrice de Lauriss Ngombi-Pemba (Université de Poitiers, 2015) et Stéphanie Steelandt (Université de Laval, Canada, 2014).
- **Membre du comité de thèse de Stéphanie Steelandt** – Université de Laval, Canada. Directeurs de thèse : Najat Bhiry (Université de Laval, Québec) et Dominique Marguerie (Université de Rennes 1).

Au niveau de l'OSUR

- Depuis 09/2012 : **Responsable du Master 1 Hydro 3** (Hydrogéologie – Hydrobiogéochimie – Hydropédologie) de l'Université de Rennes 1.

Au niveau de l'UMR Géosciences

- **Membre élu au conseil de l'Unité**, en tant que représentante des rangs B (2012-2016).
- **Membre nommé au conseil de l'Unité**, en tant que représentante des rangs B (2016-2021).
- **Membre de la Commission de Spécialistes CSE 35**, Rennes (2005-2009).